

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE-BERNARD - LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3^e CYCLE)
DE CHIMIE (CHIMIE ANALYTIQUE)

PAR

Jean-Pierre DEBARD

Maitre ès-Sciences

**INTENSITE DE FLUORESCENCE X DE METAUX
DE TRANSITION A L'ETAT PULVERULENT
DANS LA CELLULOSE
ETUDE ET CORRECTION DE L'EFFET DE MATRICE
PAR LA DIFFUSION COMPTON ET RAYLEIGH**

Soutenue le 12 Septembre 1972, devant la Commission d'Examen

M. J.-C. MERLIN	Président
M ^{lle} G. THOMAS	} Examineurs
MM. P. RICOL	
P. CLÉCHET	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1972

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE-BERNARD - LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3^e CYCLE)

DE CHIMIE (CHIMIE ANALYTIQUE)

PAR

Jean-Pierre DEBARD

Maître ès-Sciences

INTENSITE DE FLUORESCENCE X DE METAUX DE TRANSITION A L'ETAT PULVERULENT DANS LA CELLULOSE

ETUDE ET CORRECTION DE L'EFFET DE MATRICE PAR LA DIFFUSION COMPTON ET RAYLEIGH

Soutenue le 12 Septembre 1972, devant la Commission d'Examen

M. J.-C. MERLIN	Président
M ^{lle} G. THOMAS	} Examineurs
MM. P. RICOL	
P. CLÉCHET	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1972

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD

LYON

Président : M. le Professeur J. BOIDIN

1er Vice Président : M. R. TOURAINÉ, Maître de Conférences agrégé

2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant

3ème Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

UNITES

DIRECTEURS

U.E.R. médicale Grange-Blanche	M. le Professeur D. GERMAIN
U.E.R. médicale Alexis Carrel	M. le Professeur C. GIROD
U.E.R. médicale LYON-Nord	M. le Professeur A. BERTOYE
U.E.R. médicale LYON-Sud-Ouest	M. le Professeur L. TOLOT
U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques	M. M. CARRAZ, Maître de Conférences agrégé
U.E.R. des Techniques de Réadaptation	M. le Professeur P. MOUNIER-KÜHN
U.E.R. de Biologie Humaine	M. J.C. CZYDA, Maître de Conférences agrégé
U.E.R. d'Education Physique et Sportive	M. A. MILLON, Professeur E.P.S.
U.E.R. des Sciences Odontologiques	M. R. VINCENT
U.E.R. de Mathématiques	M. le Doyen J. BRACONNIER
U.E.R. de Physique	M. le Professeur M. DUFAY
U.E.R. de Chimie et Biochimie	M. le Professeur D. GAUTHERON
U.E.R. des Sciences de la Nature	M. le Professeur L. DAVID
U.E.R. de Biodynamique et Psychopédagogie	M. R. FONTANGES, Maître de Conférences
U.E.R. de Physique Nucléaire	M. le Professeur A. SARAZIN
U.E.R. de Mécanique	M. le Professeur J. MATHIEU
Observatoire	M. le Professeur J.H. BIGAY
Institut Universitaire de Technologie 1	M. le Professeur B. POUYET
Institut Universitaire de Technologie 2	M. J. GALLET

Secrétaire Général : M. P. IZAUTE

AVANT-PROPOS

Qu'il nous soit permis d'exprimer toute notre gratitude à Monsieur le Professeur J.C. MERLIN qui a bien voulu nous faire l'honneur de présider notre jury de thèse.

Nous avons été très sensibles à l'accueil que nous a réservé Monsieur P. COMPARAT, Directeur de l'Ecole Centrale de Lyon.

Le présent travail a été effectué dans le laboratoire de Monsieur P. RICOL, Professeur à l'Ecole Centrale de Lyon. Nous le prions de bien vouloir accepter l'expression de nos sentiments reconnaissants pour l'aide qu'il nous a apportée et les encouragements bienveillants qu'il n'a cessé de nous prodiguer.

Nous remercions très vivement Mademoiselle G. THOMAS, Professeur à l'U.E.R. de Chimie, qui a accepté de faire partie du jury de cette thèse.

Nos vifs remerciements s'adressent aussi à Monsieur P. CLECHET, Maître-Assistant, pour sa participation à notre jury.

Monsieur M. ROMAND a accepté d'examiner ce travail et nous a fait bénéficier de toute sa compétence : qu'il veuille bien recevoir l'expression de notre gratitude. Nous ne saurions oublier Monsieur G. ESCHALLIER qui a eu la tâche délicate de nous initier aux techniques de la fluorescence X.

Que tous nos camarades de laboratoire trouvent ici l'expression de notre très amicale sympathie pour l'aide précieuse qu'il nous ont apportée ; et en particulier R. BADOR dont nous ne saurions oublier l'aide efficace qu'il nous a apportée dans la présentation de ce travail.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552617_0058

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION</u>	p 1
---------------------------	-----

<u>PREMIERE PARTIE</u>	p 3
------------------------------	-----

<u>Chapitre I</u> <u>Propriétés fondamentales du rayonnement X</u>	p 3
--	-----

I - Transitions électroniques.....	p 3
II - Composition du rayonnement X. Raies caractéristiques..	p 4
III - Interaction des rayons X avec la matière.....	p 5
IV - Effet de fluorescence. Effet Auger.....	p 8
V - Pénétration des rayons X dans la matière.....	p 8
1) Epaisseur de couche atteinte par le rayonnement	
2) "Quantité de matière atteinte"	
VI - Appareillage utilisé.....	p 10

<u>Chapitre II</u> <u>Intensités de fluorescence X</u>	p 13
--	------

I - Rendement de fluorescence.....	p 13
II - Relations exprimant l'intensité de fluorescence.....	p 13
III - Cas des faibles concentrations.....	p 16
IV - Intensité de fluorescence dans le cas d'un composé....	p 16
pulvérulent	
V - Effet de matrice.....	p 19

<u>Chapitre III</u> <u>Méthodes utilisées pour corriger l'effet de matrice</u> ...	p 21
--	------

I - Utilisation du rayonnement diffusé par l'échantillon..	p 21
1) Calcul des coefficients de diffusion	
2) Intensité du fond continu diffusé	
3) Intensité des raies caractéristiques de l'anti-cathode diffusées par l'échantillon	
II - Mesure des effets de matrice au moyen d'une longueur d'onde dite "équivalente"	p 25

DEUXIEME PARTIE	p 27
-----------------------	------

<u>Chapitre I</u>	<u>Résultats expérimentaux</u>	p 27
-------------------	--------------------------------------	------

I - Préparation des échantillons	p 27
II - Conditions instrumentales	p 28
III - Conditions d'excitation de la raie $K\alpha_{1,2}$ de chaque élément	p 28
1) Rendement d'excitation du tube à anticathode de tungstène	
2) Influence de la tension et du courant débité sur les intensités de fluorescence	
3) Choix des conditions d'excitation	
IV - Influence de la pression de pastillage	p 32
1) Sur les intensités de fluorescence	
2) Sur le fond diffusé	
V - Influence de la pression dans le spectromètre	p 34
VI - Rôle du détecteur employé	p 35
VII - Comparaison des intensités de fluorescence des différents éléments analysés	p 36
VIII - Limites de détection des éléments	p 38
1) Définition	
2) Rôle de la pression de pastillage	
3) Influence de la valeur de la pression dans le spectromètre	
4) Influence du détecteur utilisé	
5) Influence du temps de comptage	

<u>Chapitre II</u>	<u>Intensités de fluorescence dans le cas d'une matrice légère</u>	p 43
--------------------	--	------

I - Absorption par la cellulose des raies $K\alpha_{1,2}$ de chaque métal	p 43
II - Intensité de la raie $K\alpha_{1,2}$ dans une matrice de cellulose	p 43

<u>Chapitre III</u>	<u>Influence de la matrice sur les intensités de fluorescence X</u>	p 47
---------------------	---	------

I - Cas d'une matrice de cellulose contenant 10% de plomb	
---	--

- 1) Intensité de fluorescence du vanadium
- 2) Intensité de fluorescence du manganèse
- 3) intensité de fluorescence du cobalt
- II - Cas d'une matrice de cellulose contenant 20% de plomb... p 50

Chapitre IV Utilisation du rayonnement caractéristique de l'anti-
cathode de tungstène diffusé par l'échantillon en vue
de la correction des effets de matrice p 53

- I - Utilisation du rapport Intensité de fluorescence/ In-
 tensité diffusée, pour l'analyse du vanadium p 53
- II - Utilisation du rapport Intensité de fluorescence/ In-
 tensité diffusée, pour l'analyse du manganèse p 55
- III - Utilisation du rapport Intensité de fluorescence/ In-
 tensité diffusée, pour l'analyse du Cobalt p 56
- IV - Interprétation des résultats p 57
- V - Utilisation du rayonnement diffusé pour corriger l'effet
 de matrice dans des échantillons ne contenant que du
 cobalt p 59
- VI - Relation entre l'intensité des raies diffusées Compton
 et Rayleigh et le coefficient d'absorption massique
 de la matrice p 60
- VII - Etude du rapport Intensité de fluorescence/Intensité
 diffusée dans le cas où la matrice ne contient que du
 plomb p 62
- VIII - Calcul de l'effet de matrice au moyen d'une longueur
 d'onde dite "équivalente" p 64

CONCLUSION p 67

INTRODUCTION

L'absorption d'un rayonnement X primaire, par un atome, s'effectue selon deux processus : par effet photoélectrique et par diffusion. L'ionisation de l'atome s'accompagne alors d'une transition électronique entre un premier état et un second d'énergie inférieure, transition à laquelle est associée l'émission d'une radiation électromagnétique dite "rayonnement secondaire", dont la longueur d'onde dépend du numéro atomique de l'élément considéré et de la nature des couches électroniques entre lesquelles s'est effectuée la transition.

La spectrométrie d'émission X présente de nombreux avantages sur la spectroscopie optique, laquelle n'utilise que des transitions électroniques entre les couches externes. A la différence des spectres optiques, les spectres de rayons X ne comportent qu'un nombre restreint de raies puisque les transitions électroniques qui leur correspondent n'ont lieu qu'entre les couches profondes de l'atome. Au cours des dernières années, cette technique a bénéficié d'un immense essor dû aux progrès récents de la physique et de l'électronique.

Le principe de cette méthode d'analyse est relativement simple. On excite - en effet - les éléments à analyser par un faisceau polychromatique de rayons X issu d'un tube de Coolidge (tube scellé à anticathode fixe). Chaque élément réémet, après absorption des photons incidents, ses raies X caractéristiques qu'il ne reste plus qu'à disperser, puis détecter et analyser. L'existence d'une relation entre la concentration de l'élément analysé et l'intensité du rayonnement secondaire détecté permet de déterminer la composition de l'échantillon. Nous avons utilisé comme source de rayonnement primaire un tube scellé à anticathode de tungstène.

Nous nous sommes limités à l'étude de sept métaux de transition 3d en nous plaçant successivement dans le cas où la matrice est dite "légère" et dans celui où elle est "lourde". On sait qu'on désigne du nom d'effet de matrice la perturbation apportée par la présence des éléments accompagnant l'élément à analyser sur les intensités des raies d'émission de ce dernier. Précisons que nous avons

procédé à l'étude de l'influence de la nature de la matrice sur le rayonnement en n'utilisant que des concentrations faibles (toujours inférieures à 2000 ppm).

Nous avons dû successivement :

- étudier les variations des intensités de fluorescence X en fonction des conditions d'excitation du tube à rayons X et des conditions expérimentales.
- étudier les intensités des raies d'émission des différents métaux de transition (dans une matrice légère).
- comparer les résultats précédents avec ceux obtenus dans le cas d'une matrice plus lourde.
- utiliser une méthode d'analyse permettant de corriger ces effets à partir de considérations théoriques.

Le présent travail comprend deux parties :

- 1) dans la première sont rappelées les propriétés fondamentales du rayonnement X.
- 2) dans la seconde figurent les résultats expérimentaux obtenus et leur interprétation.

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I

PROPRIETES FONDAMENTALES DU RAYONNEMENT X

I - Transitions électroniques

Le rayonnement X est constitué par des radiations électromagnétiques de courte longueur d'onde. Chaque photon X possède une énergie W qui est fonction de la longueur d'onde λ (associée au photon).

$$W = h\nu = hc/\lambda$$

$$h = \text{constante de Planck} = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$$

$$c = \text{célérité de la lumière} = 299\,792 \text{ km.s}^{-1}$$

$$\text{Donc : } W_{\text{eV}} = \frac{12\,400}{\lambda_{\text{\AA}}}$$

Si un atome perd un électron appartenant à la couche K, l'équilibre du cortège électronique ne sera rétabli qu'à partir de l'instant où un électron, provenant d'une couche plus externe, aura comblé cette lacune. A cette transition est associée l'émission d'un photon X de la série K.

Un processus semblable au précédent peut mettre en jeu les électrons des couches L et M avec émission de raies appartenant aux séries L et M. Rappelons qu'à chaque électron caractérisé par les nombres quantiques n , l et j est associé un niveau d'énergie et que toutes les couches profondes de l'atome sont saturées.

La figure 1 représente les différents niveaux habituellement utilisés en fluorescence classique des rayons X. On sait que les seules transitions possibles sont celles pour lesquelles :

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta j = 0 \text{ et } \Delta j = \pm 1$$

Ces transitions ont été représentées par des flèches verticales. A chaque raie d'émission correspond un symbole, selon la transition : $K\alpha$, $K\beta$, ... $L\alpha$, $L\beta$, $L\gamma$... La raie $K\alpha$ est formée de deux composantes $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$. La raie $K\beta$ comprend - elle aussi - plusieurs composantes.

La plupart des spectromètres X n'ayant pas un pouvoir de résolution suffisant pour séparer complètement les raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ on utilise le symbole $K\alpha_{1,2}$ ou $K\alpha^*$ pour désigner l'ensemble de ces deux composantes.

II - Composition du rayonnement X - Raies caractéristiques

Quand un faisceau d'électrons, accélérés par un champ électrique, entre en collision avec les atomes d'un élément, le rayonnement X produit est dû :

1) à l'ionisation de l'atome par expulsion d'un électron. Cette ionisation n'est possible que si l'électron incident possède une énergie cinétique supérieure à l'énergie de liaison de l'électron à expulser

2) à l'émission d'un rayonnement dit "de freinage". Quand le faisceau d'électrons incidents entre en collision avec l'atome, une faible partie seulement contribue à l'ionisation de l'atome. Les autres subissent un freinage important en pénétrant dans le champ électrique de ce dernier. Ces électrons émettent alors un rayonnement électromagnétique continu appelé rayonnement de freinage (Bremsstrahlung) et constituant le spectre "blanc" dont la limite du côté des faibles longueurs d'onde est donnée par la relation de DUANE et HUNT (1) :

$$\lambda_A = \frac{hc}{eV} \simeq \frac{12,4}{V_{\text{kV}}}$$

e = charge de l'électron = $1,60209 \cdot 10^{-19}$ C

V = tension d'accélération du faisceau d'électrons

Ce phénomène général se produit dans les tubes à rayons X

↑ I (unités arbitraires)

Fig 2

Allure du Spectre "Blanc" d'une
Anticathode en Tungstène pour
Diverses Valeurs de Tension.

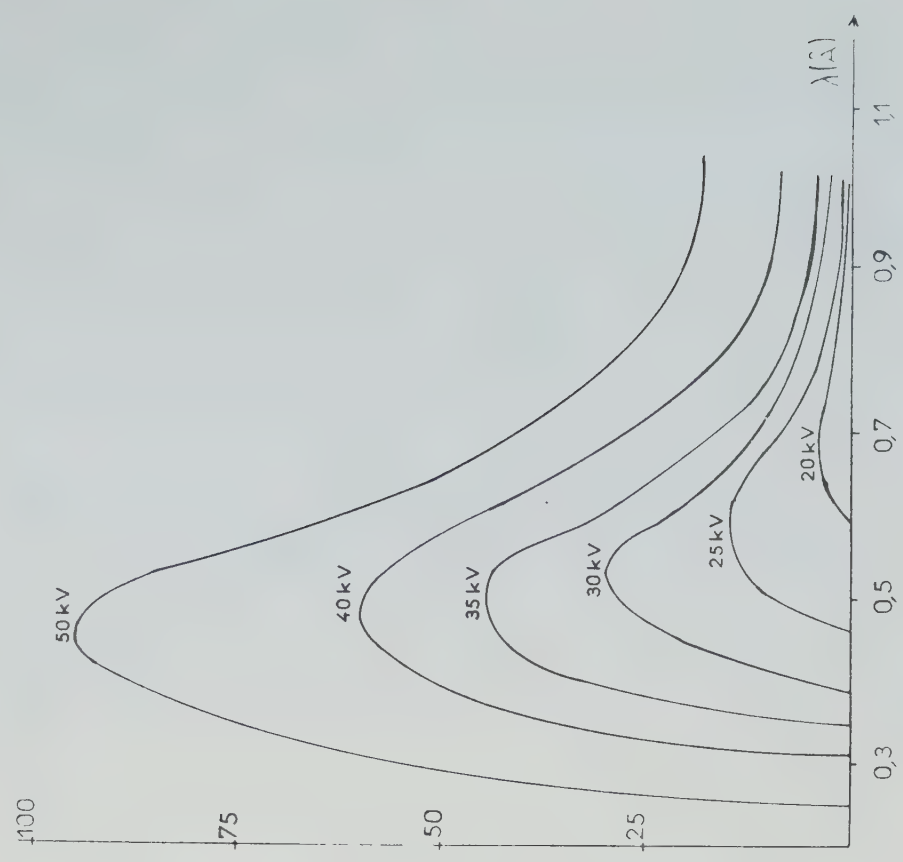
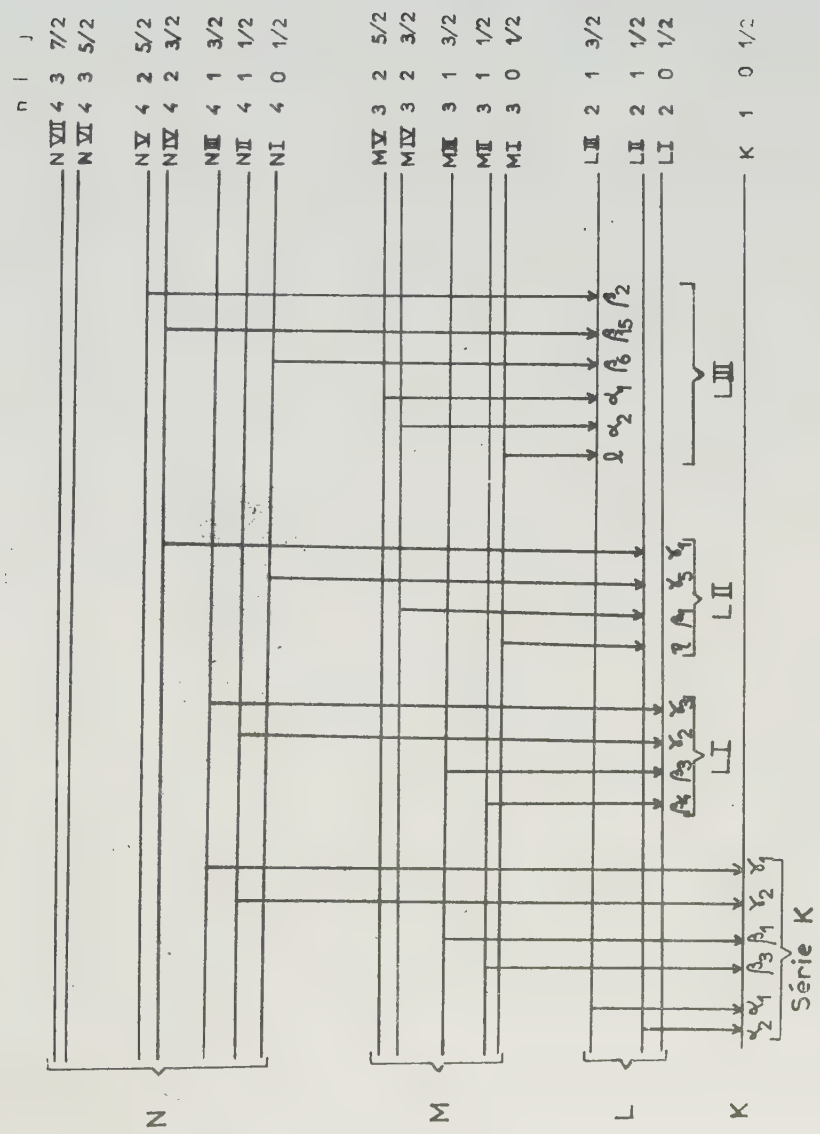
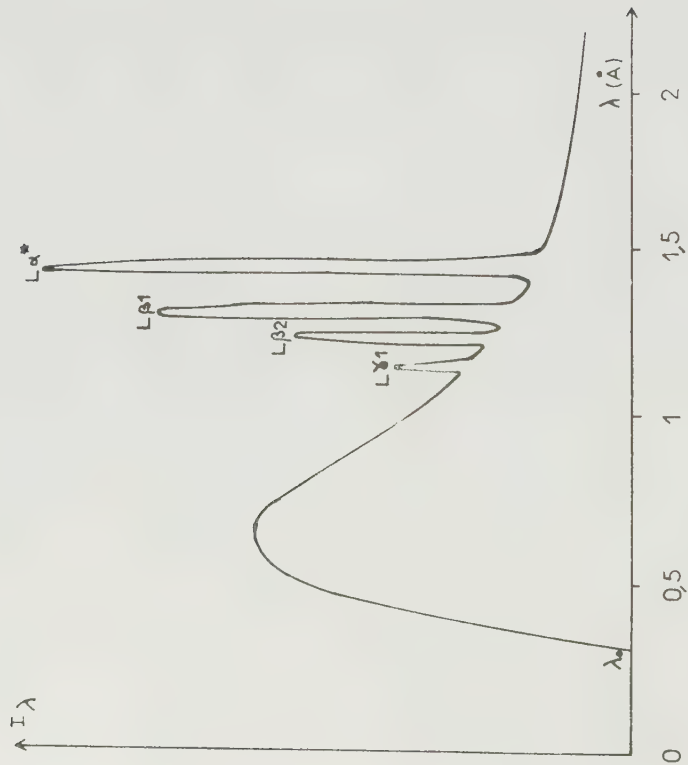


Fig 1



Série K

Fig 3



Spectre de rayons X fourni par un tube à anticathode de tungstène sous une tension de 30 kV.

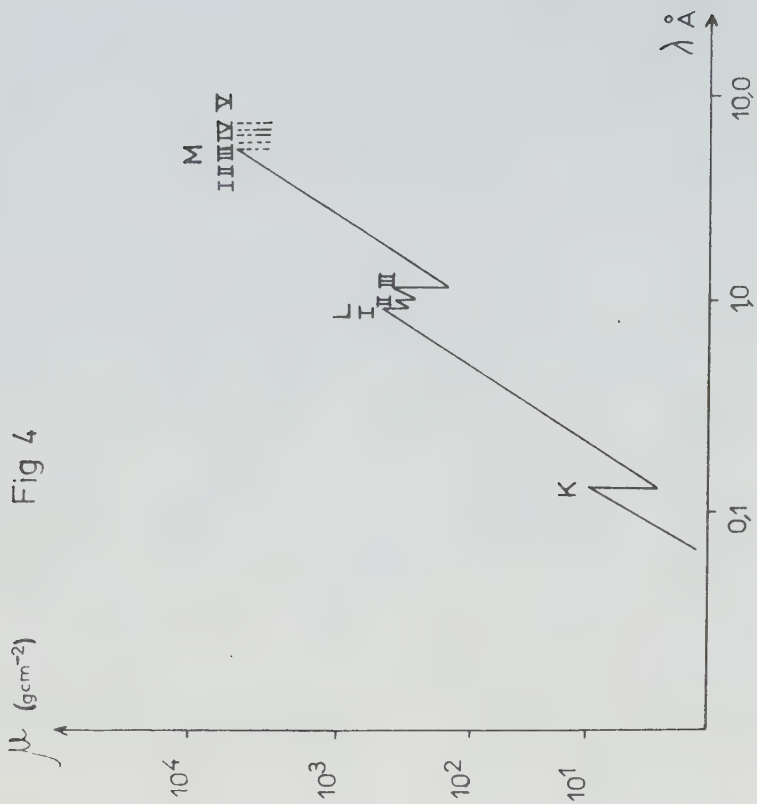


Fig 4

Coefficient d'Absorption Massique du Tungstène en Fonction de la Longueur d'onde.

puisque l'anticathode est soumise à un bombardement électronique. Sur la figure 2 nous avons représenté l'allure du spectre blanc émis par une anticathode de tungstène. Constatons que lorsque la tension d'accélération croît, l'intensité du rayonnement augmente et son maximum se déplace vers les courtes longueurs d'onde.

L'intensité du rayonnement X de freinage en fonction de la longueur d'onde obéit à la relation due à KRAMERS(2,3):

$$I_{\lambda}.d\lambda = K.i.Z\left(\frac{\lambda}{\lambda_0} - 1\right) \frac{1}{\lambda^2} d\lambda \quad \text{dans laquelle}$$

I_{λ} = intensité du rayonnement (photons/seconde) pour la longueur d'onde λ .

i = intensité du courant débité par le tube.

λ_0 = longueur d'onde minimale du spectre continu.

K = constante.

Il résulte de ce qui précède que si on désire un spectre "riche" en fond continu, il faut choisir un métal d'anticathode à numéro atomique élevé : tungstène par exemple ($Z = 74$). Observons en outre que le choix de la nature de l'anticathode affecte l'intensité mais non la distribution énergétique.

Le spectre d'excitation est composé du spectre de raies et du spectre continu. Sur la figure 3, nous avons représenté le spectre produit par un tube de Coolidge à anticathode de tungstène : au spectre blanc viennent se superposer les raies L du tungstène.

Il est important de noter que l'énergie des électrons incidents est convertie en grande partie en chaleur (l'énergie transformée en énergie de radiation X est inférieure à 1%), d'où la nécessité de munir les tubes à rayons X d'un dispositif de refroidissement très efficace.

III - Interaction des rayons X avec la matière

L'action d'un rayonnement X sur la matière donne lieu à différents phénomènes :

- 1) un effet photoélectrique si l'énergie des photons incidents est supérieure à l'énergie de liaison des couches internes,
- 2) une diffusion cohérente (diffusion Rayleigh) résultant

de la collision élastique des photons primaires avec les électrons. Cette diffusion a donc lieu sans changement de longueur d'onde. La probabilité associée au phénomène de diffusion cohérente est liée à la rencontre des photons X avec les électrons internes plus fortement liés. Elle est d'autant plus importante que le milieu diffusant est constitué d'éléments correspondant à des numéros atomiques plus élevés.

3) une diffusion incohérente (diffusion Compton) résultant de la collision inélastique des photons primaires avec les électrons. Ce phénomène se traduit par une perte d'énergie du photon incident diffusé, donc par une augmentation $d\lambda$ de sa longueur d'onde :

$$d\lambda = \frac{h}{mc} (1 - \cos \psi') \text{ ou } d\lambda = 0,0243(1 - \cos \psi')$$

m = masse de l'électron au repos = $9,1086 \cdot 10^{-31}$ kg

ψ' = angle de diffusion du photon

La probabilité d'apparition du phénomène de diffusion incohérente est d'autant plus grande que le numéro atomique du milieu diffusant est plus faible. On sait que l'effet Compton ne s'applique qu'aux électrons libres. Lorsque l'énergie du photon incident est élevée par rapport à l'énergie de liaison d'un électron appartenant à un atome de faible numéro atomique, l'électron faiblement lié peut être considéré comme libre.

L'absorption du rayonnement X obéit à une loi exponentielle. Si x représente l'épaisseur de matière traversée, l'intensité du faisceau émergent est donnée par la relation :

$$I_x = I_0 \exp(-\mu_l x) \quad \text{dans laquelle}$$

I_0 = intensité du rayonnement incident

μ_l = coefficient linéaire d'absorption (en cm^{-1})

Si ρ est la masse volumique du matériau, on définit le coefficient massique d'absorption μ_m par la relation .

$$\mu_m = \mu_l / \rho \quad (\text{en } \text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1})$$

Par la suite nous écrirons $\mu_m = \mu$. Notons que le coefficient massique d'absorption μ est une fonction de la longueur d'onde du rayonnement et du numéro atomique Z de l'élément absorbant. Rappelons la relation de VICTOREEN (4) :

$$\mu = C \lambda^3 - D \lambda^4 + \sigma_e \frac{Z \cdot N}{A} \quad \text{où}$$

C et D sont deux constantes pour un numéro atomique Z donné.

N/A représente le nombre d'atomes par gramme de matière.

σ_e est le coefficient de diffusion électronique.

L'étude des variations du coefficient massique d'absorption en fonction de la longueur d'onde, fait apparaître des discontinuités d'absorption correspondant aux énergies de liaison des électrons K, L_I , L_{II} , L_{III} , M_I , M_{II} , M_{III} , M_{IV} , M_V ... Entre chacune d'elle μ varie approximativement comme λ^3 (figure 4). Celui-ci représente la somme de plusieurs termes :

$$\mu = \tau + \sigma_{coh} + \sigma_{incoh} \quad \text{expression dans laquelle}$$

τ = coefficient d'absorption photoélectrique

σ_{coh} = coefficient de diffusion cohérente

σ_{incoh} = coefficient de diffusion incohérente

Dans le domaine des longueurs d'onde qui nous intéresse, le terme prédominant est le coefficient τ qui représente la somme des coefficients relatifs à chaque couche électronique :

$$\tau(\lambda) = \tau_K(\lambda) + \tau_L(\lambda) + \tau_M(\lambda) + \tau_N(\lambda)$$

Dans le cas d'un mélange d'éléments, le coefficient massique d'absorption - pour une longueur d'onde donnée - est égal à la somme pondérée des coefficients massiques d'absorption de chaque élément :

$$\mu = \mu_1 C_1 + \mu_2 C_2 + \dots + \mu_n C_n = \sum_{i=1}^n \mu_i C_i$$

où C_i est la fraction pondérale de l'élément i et $\sum C_i = 1$

IV - Effet de fluorescence - Effet Auger

La fluorescence X se produit lors de l'excitation des couches électroniques internes des atomes par absorption photoélectrique du rayonnement électromagnétique incident (au cours du présent travail nous n'utilisons qu'un rayonnement polychromatique). La réorganisation du cortège électronique s'accompagne alors de l'émission des raies X caractéristiques. En outre, le spectre secondaire observé montre un fond continu dû à la diffusion par l'échantillon analysé, les fentes de collimation et le cristal analyseur, du spectre X primaire de freinage.

L'effet Auger apparaît lorsque le cortège électronique plus externe de l'atome absorbe le photon X résultant de transitions électroniques entre des couches internes. Il y a alors expulsion d'un électron appartenant à une couche plus éloignée du noyau. Ce processus est d'autant plus important que l'élément est plus léger.

V - Pénétration des rayons X dans la matière

Quand un rayonnement X irradie un matériau il peut être absorbé par ce dernier. On entend par là que le rayonnement X atteint une certaine profondeur de l'échantillon. (5)

1) Epaisseur de couche atteinte par le rayonnement

Elle dépend de plusieurs facteurs et en particulier :

- de l'angle d'incidence du rayonnement primaire
- de la longueur d'onde incidente considérée
- de la nature de la matière absorbante

L'épaisseur de "couche critique" $d_{\max}$ contribue par définition à 99,9 % du rayonnement de fluorescence mesurable. La figure 5 indique le trajet du rayonnement dans les couches supérieures de l'échantillon. Un faisceau incident de longueur d'onde λ_0 et d'intensité I_0 - faisant avec la surface de l'échantillon un angle φ -

Fig 7 Principe de l'Opération

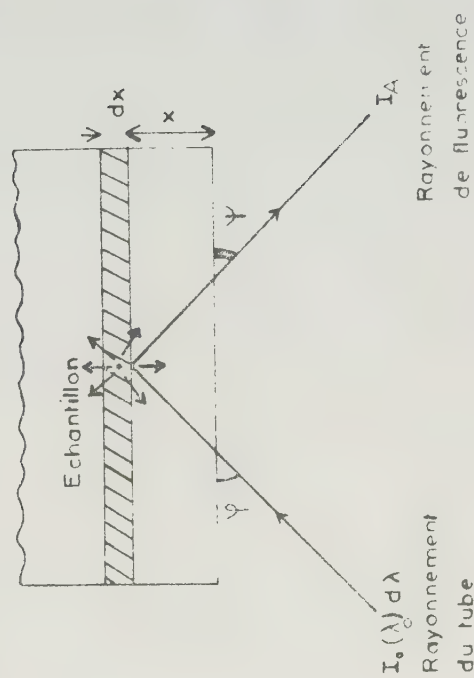
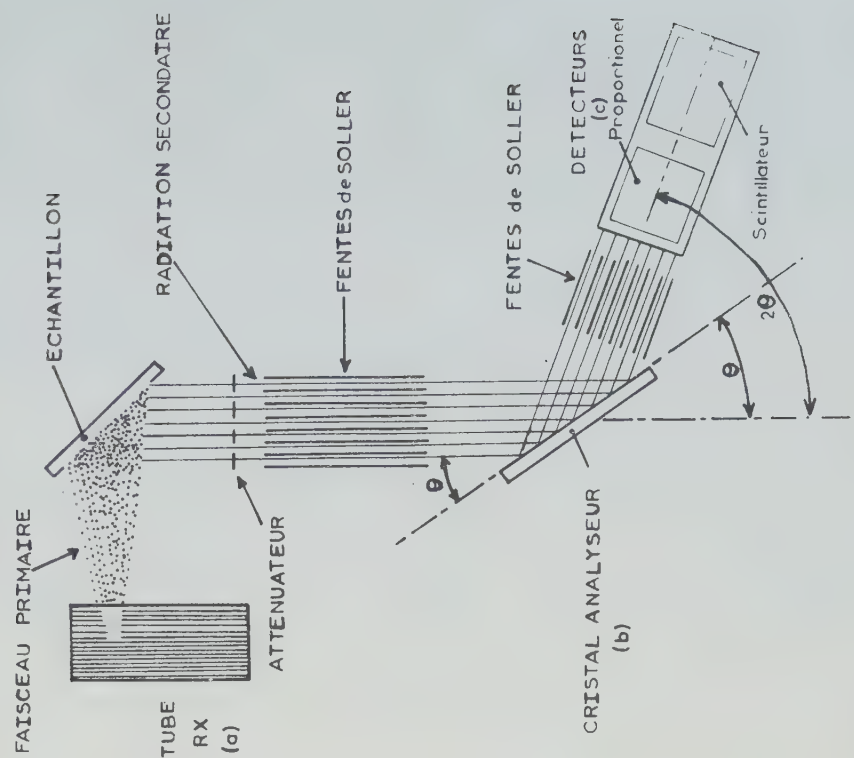


fig 5

excite, après absorption sur le trajet $x/\sin\varphi$, dans une couche d'épaisseur dx un rayonnement de fluorescence caractéristique ayant la longueur d'onde λ . Soit ψ l'angle du rayonnement fluorescent avec la surface de l'échantillon, l'intensité du rayonnement fluorescent I s'obtient en intégrant l'expression de l'intensité de fluorescence de $x = 0$ à $x = \infty$ (en admettant que l'échantillon est "infiniment épais").

$$I_{\infty} = \frac{C.k.I_0}{\sin\varphi \left(\frac{\mu_0}{\sin\varphi} + \frac{\mu}{\sin\psi} \right)}$$

comme $\mu_0 = \rho \cdot \mu_0$ et $\mu = \rho \cdot \mu$:

$$I_{\infty} = \frac{C.k.I_0}{\rho \cdot \sin\varphi \left(\frac{\mu_0}{\sin\varphi} + \frac{\mu}{\sin\psi} \right)} \quad \text{expression dans laquelle :}$$

C constitue la concentration de l'élément à analyser, k est un facteur tenant compte de la probabilité d'excitation du niveau correspondant par le rayonnement de longueur d'onde λ_0 , et du rendement de fluorescence de la raie d'émission de longueur d'onde λ .

La profondeur maximum de pénétration du rayonnement est définie par :

$$\frac{I_{dm}}{I_{\infty}} = 0,999 = 99,9 \%$$

En intégrant pour toutes les couches élémentaires dx , de $x = 0$ à $x = d_m$ on aboutit à :

$$d_m = \frac{6,91}{\rho \left(\frac{\mu_0}{\sin\varphi} + \frac{\mu}{\sin\psi} \right)} \quad (d \text{ est exprimé en cm})$$

Pour obtenir conjointement une dispersion et une détection correctes des radiations de fluorescence, les spectromètres sont conçus de manière à ce que $\varphi \simeq \psi \simeq 45^\circ$. Dans ce cas :

$$d_m = \frac{4,9}{\rho (\mu_0 + \mu)} \quad (\text{en cm})$$

Etant donné que la longueur d'onde d'excitation λ_0 est inférieure à λ (longueur d'onde de fluorescence) et du fait que μ varie comme λ^3 , il en résulte que $\mu_0 \ll \mu$, d'où :

$$d_m \simeq \frac{4,9}{\rho \cdot \mu} \quad (\text{en cm})$$

ρ = masse volumique de l'échantillon irradié

μ = coefficient massique d'absorption de l'échantillon

2) " Quantité de matière atteinte "

Le résultat d'une analyse sera d'autant plus précis que la "quantité de matière" M produisant un rayonnement de fluorescence sera plus grande. On calcule cette quantité à partir de la surface irradiée, de l'épaisseur atteinte d_m et de la masse volumique ρ de l'échantillon :

$$M = \frac{S}{\text{cm}^2} \cdot \frac{d_m}{\text{cm}} \cdot \frac{\rho}{\text{g/cm}^3}$$

Cette notion prend une importance particulière dans le cas d'analyses de poudres. La préparation des échantillons pulvérulents nécessite un pastillage par compression. Suivant la valeur de la pression appliquée, le nombre de grains par unité de volume sera différent.

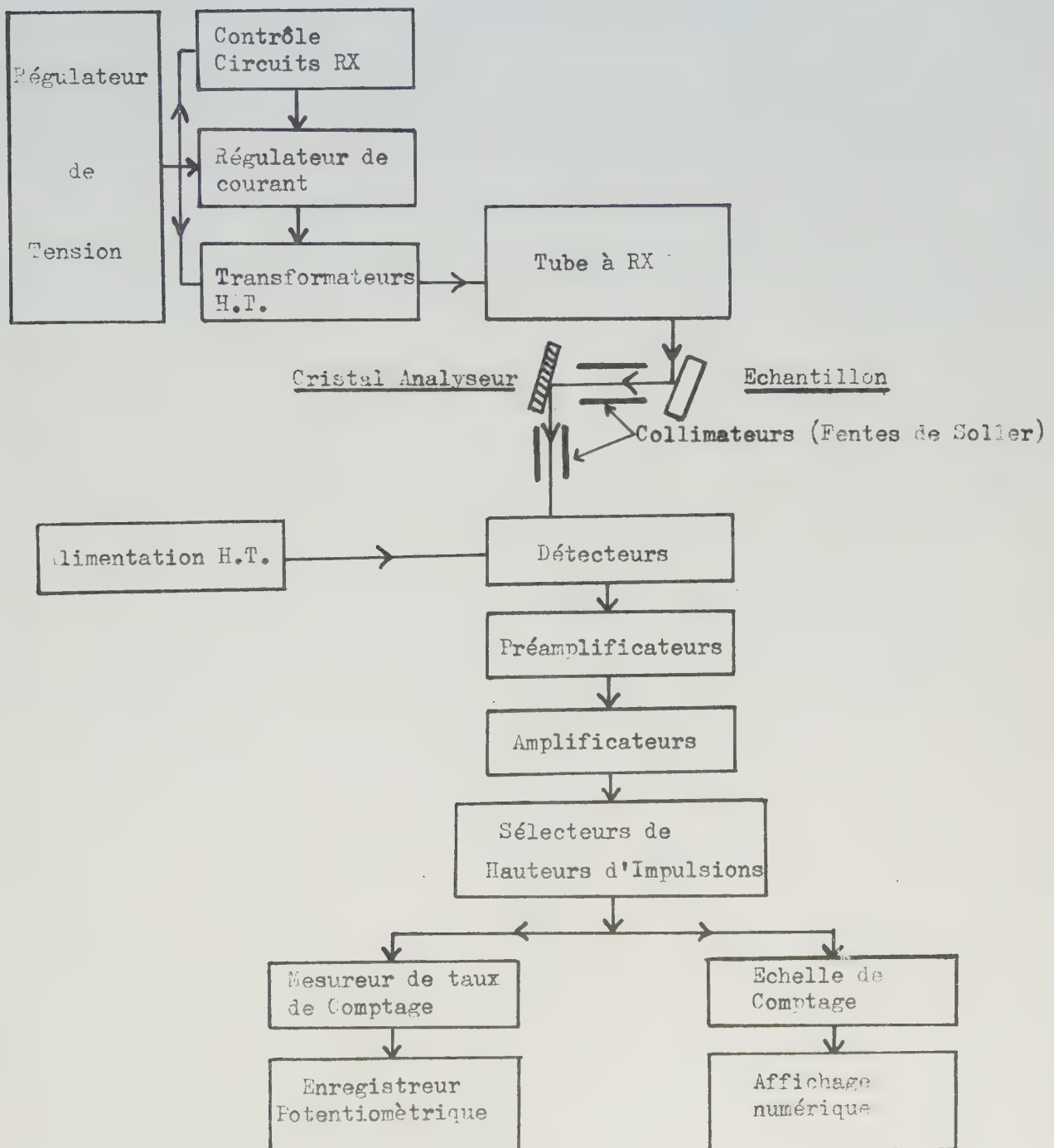
VI - Appareillage utilisé

Le spectromètre X est composé de quatre parties principales :

- 1) le générateur de rayons X
- 2) le système dispersif
- 3) le système de détection
- 4) la chaîne de comptage

Le générateur de rayons X comprend un tube producteur d'un faisceau X polychromatique irradiant la surface de l'échantillon analysé. Le rayonnement secondaire émis par l'échantillon est transformé en un faisceau de rayons parallèles au moyen d'un collimateur (fentes de Soller).

Fig 6 Schéma Opérationnel
d'un Spectromètre de Fluorescence X



Un cristal analyseur assure la dispersion en fonction de la longueur d'onde. L'exploration du spectre est réalisée au moyen d'un détecteur de radiations dont la rotation est associée à celle du cristal analyseur (goniomètre). Le cristal et le détecteur ont des positions angulaires qui sont fonction de la longueur d'onde et que l'on peut relier par la relation classique :

$$2d \sin \theta = k\lambda \quad \text{dans laquelle}$$

d = distance réticulaire du cristal analyseur

θ = angle d'incidence du rayonnement sur le cristal

k = ordre de la raie diffractée

La détection consiste soit en un compteur proportionnel à flux gazeux (argon-méthane) pour les photons de grande longueur d'onde, soit en un compteur à scintillations (NaI) pour les photons de faible longueur d'onde. Sur l'appareil que nous avons utilisé les deux détecteurs sont montés "en tandem" et couplés électroniquement de manière à bénéficier des qualités complémentaires de ces deux moyens de détection. Les figures 6 et 7 expliquent le fonctionnement théorique d'un spectromètre de fluorescence X.

Les échantillons analysés sont des poudres pastillées, cet état nous a permis de procéder aux mesures sous vide. La pression à l'intérieur du spectromètre étant de 10^{-2} torr environ, l'absorption des photons X entre l'échantillon et les détecteurs doit être considérée comme négligeable.

Le spectromètre de fluorescence X utilisé est le modèle "Flurovac III EB" de "HIGER et WATTS". Il permet de travailler soit en émission secondaire à l'aide d'un tube de Coolidge, soit en émission directe au moyen d'un canon à électrons.

CHAPITRE II

INTENSITES DE FLUORESCENCE X

I - Rendement de fluorescence

Le faisceau de rayons X incident ionise les atomes rencontrés. Si n_q représente le nombre d'atomes excités par unité de temps sur la couche q et si n'_q constitue le nombre d'atomes émettant la raie de fluorescence de la couche q par unité de temps, on appelle rendement de fluorescence W_q le rapport :

$$W_q = \frac{n'_q}{n_q} = \frac{\text{nombre de photons émis}}{\text{nombre d'ionisations sur la couche } q}$$

Suivant sa valeur, ce rapport permet de connaître la probabilité d'émission de fluorescence de la couche q . Celui-ci dépend du numéro atomique Z de l'élément excité. Soit, pour la série K :

$$W_K = \frac{0,957 \cdot Z^4}{(0,984 \cdot 10^6 + Z^4)}$$

Ce résultat obtenu empiriquement par ARENDS a été retrouvé par WENDEL à partir des principes de la mécanique quantique. Sur la figure 8 sont représentées les variations du rendement de fluorescence en fonction du numéro atomique de l'élément excité pour les séries K et L. (6)

II - Relations exprimant l'intensité de fluorescence (7, 8, 9, 10, 11)

L'intensité de fluorescence émise par un échantillon dépend de la concentration de l'élément excité, elle est aussi liée à la nature du milieu contenant cet élément. La matrice absorbe le rayonnement primaire émis par le tube et le rayonnement secondaire de fluorescence de l'élément émetteur. Dans le cas d'un composé à plusieurs éléments

"i" de concentration C_i , le coefficient d'absorption massique du mélange est :

$$\mu(\lambda) = \sum_i C_i \cdot \mu_i(\lambda) \quad \text{et} \quad \sum_i C_i = 1$$

Considérons le rayonnement primaire émis par le tube dans l'intervalle de longueur d'onde compris entre λ et $\lambda + d\lambda$ et faisant un angle φ avec la surface de l'échantillon. Si $I_0(\lambda) \cdot d\lambda$ représente le nombre de photons émis par cm^2 et par seconde, l'absorption de ce faisceau incident par la couche d'épaisseur dx située à la profondeur x , est égale à :

$$dI(\lambda, x) = I(\lambda, x) \cdot d\lambda \cdot \mu(\lambda) \cdot dx \cdot \frac{\rho}{\sin \varphi}$$

ρ représente la masse volumique de l'échantillon.

La fraction absorbée par l'élément A (à la concentration C_A) est donc :

$$dI(\lambda, x) \cdot C_A \cdot \frac{\mu_A(\lambda)}{\mu(\lambda)}$$

Tous les niveaux électroniques de l'atome A contribuent à l'absorption du rayonnement. Soit une raie K ; si :

τ_K = nombre de photons absorbés par le niveau K

W_K = rendement de fluorescence

p_α = fraction contribuant à l'intensité de la raie $K\alpha$

le produit $K_A = \tau_K \cdot W_K \cdot p_\alpha$ (qui ne dépend que du numéro atomique Z de l'élément excité) représente la fraction du rayonnement absorbé contribuant à l'intensité de la raie $K\alpha$. Cette dernière s'exprime alors sous la forme :

$$dI_A(\lambda, x) = dI(\lambda, x) \cdot K_A \cdot C_A \cdot \frac{\mu_A(\lambda)}{\mu(\lambda)}$$

soit :

$$dI_A(\lambda, x) = \left[I(\lambda, x) \cdot K_A \cdot C_A \cdot \frac{\mu_A(\lambda) \cdot \rho}{\sin \varphi} \right] d\lambda \cdot dx$$

Notons que le rayonnement de fluorescence qui apparaît dans l'élément d'épaisseur dx est émis dans toutes les directions de l'es-

pace. La fraction Ω que nous détectons correspond aux photons émergeant en direction du cristal analyseur en faisant un angle Ψ (avec la surface de l'échantillon). Ce rayonnement de fluorescence de longueur d'onde λ_f est affaibli et cet affaiblissement s'exprime en faisant intervenir un coefficient :

$$\exp\left(-\mu(\lambda_f) \cdot x \cdot \frac{\rho}{\sin \Psi}\right) \quad \text{où} \quad \mu(\lambda_f) = \sum_i c_i \mu_i(\lambda_f)$$

Toutes les longueurs d'onde comprises entre la limite inférieure λ_0 du spectre continu et la discontinuité λ_A d'absorption K de l'élément A contribuent à l'intensité de fluorescence. Si le rayonnement pénètre à une profondeur h, il est possible d'exprimer I_A sous la forme :

$$(1) \quad I_A = \frac{\Omega \cdot K_A \cdot C_A}{\sin \Psi} \int_{\lambda_0}^{\lambda_A} \int_0^h I_0(\lambda) \cdot \mu_A(\lambda) \cdot \rho \cdot \exp\left[-x \cdot \rho \left(\frac{\mu(\lambda)}{\sin \varphi} + \frac{\mu(\lambda_f)}{\sin \Psi}\right)\right] d\lambda dx$$

Observons que cette relation explique l'affaiblissement par la matrice :

- du rayonnement primaire (facteur $\exp[-x \rho \mu(\lambda)/\sin \varphi]$)
- du rayonnement de fluorescence (facteur $\exp[-x \rho \mu(\lambda_f)/\sin \Psi]$)

Pour un échantillon "infiniment épais", on admet que $h \rightarrow \infty$ et la relation précédente devient :

$$(2) \quad I_A = \frac{\Omega \cdot K_A \cdot C_A}{\sin \varphi} \int_{\lambda_0}^{\lambda_A} I_0(\lambda) \cdot \frac{\mu_A(\lambda)}{\mu(\lambda)/\sin \varphi + \mu(\lambda_f)/\sin \Psi} \cdot d\lambda$$

Si $\mu_A(\lambda)$ représente le coefficient massique d'absorption de A, $\mu_M(\lambda)$ constitue le coefficient massique d'absorption de la matrice (c'est à dire de l'ensemble des éléments autres que A constituant l'échantillon). Soit :

$$\mu(\lambda) = C_A \cdot \mu_A(\lambda) + C_M \cdot \mu_M(\lambda) \quad \text{avec} \quad C_A + C_M = 1$$

$$\mu(\lambda_f) = C_A \cdot \mu_A(\lambda_f) + C_M \cdot \mu_M(\lambda_f)$$

L'intensité de fluorescence devient :

$$(3) \quad I_A = \frac{\Omega \cdot K_A \cdot C_A}{\sin \varphi} \int_{\lambda_0}^{\lambda_A} I_0(\lambda) \frac{\mu_A(\lambda) \cdot d\lambda}{C_A \left[\frac{\mu_A(\lambda)}{\sin \varphi} + \frac{\mu_A(\lambda_f)}{\sin \psi} \right] + C_M \left[\frac{\mu_M(\lambda)}{\sin \varphi} + \frac{\mu_M(\lambda_f)}{\sin \psi} \right]}$$

III - Cas des faibles concentrations ($C_A \longrightarrow 0$)

Cette hypothèse autorise l'approximation :

$C_A + C_M \simeq C_M = 1$ et la relation précédente prend la forme :

$$(4) \quad I_A = \frac{\Omega \cdot K_A \cdot C_A}{\sin \varphi} \int_{\lambda_0}^{\lambda_A} I_0(\lambda) \frac{\mu_A(\lambda)}{\mu_M(\lambda)/\sin \varphi + \mu_M(\lambda_f)/\sin \psi} \cdot d\lambda$$

Notons l'apparition d'une proportionnalité entre l'intensité de fluorescence d'un élément A et sa concentration C_A pour des conditions d'excitation bien définies. Constatons aussi que l'intensité de fluorescence diminue lorsque l'absorption du rayonnement X par la matière augmente.

Précisons que l'approximation signalée précédemment est justifiée pour des gammes de concentrations faibles (inférieures à 1 % par exemple).

Si la fluorescence est excitée par une source primaire monochromatique la relation (4) correspondante se trouve simplifiée et prend la forme :

$$(5) \quad I_A = \frac{\Omega \cdot K_A \cdot C_A}{\sin \varphi} I_0(\lambda) \cdot \frac{\mu_A(\lambda)}{\mu_M(\lambda)/\sin \varphi + \mu_M(\lambda_f)/\sin \psi}$$

IV - Intensité de fluorescence dans le cas d'un composé pulvérulent

L'échantillon irradié constitue un ensemble de grains à deux

Fig 8
Rendement de Fluorescence W_K
et W_L en Fonction du Numéro Atomique

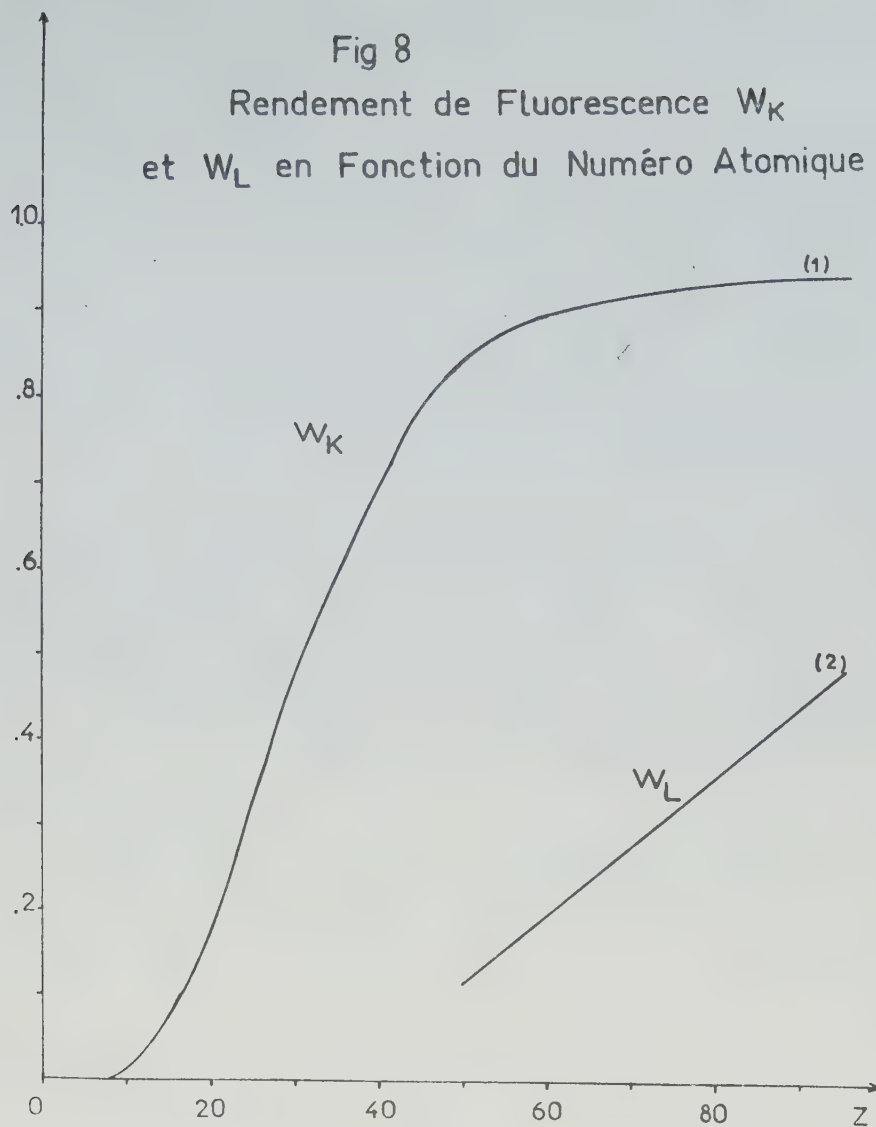
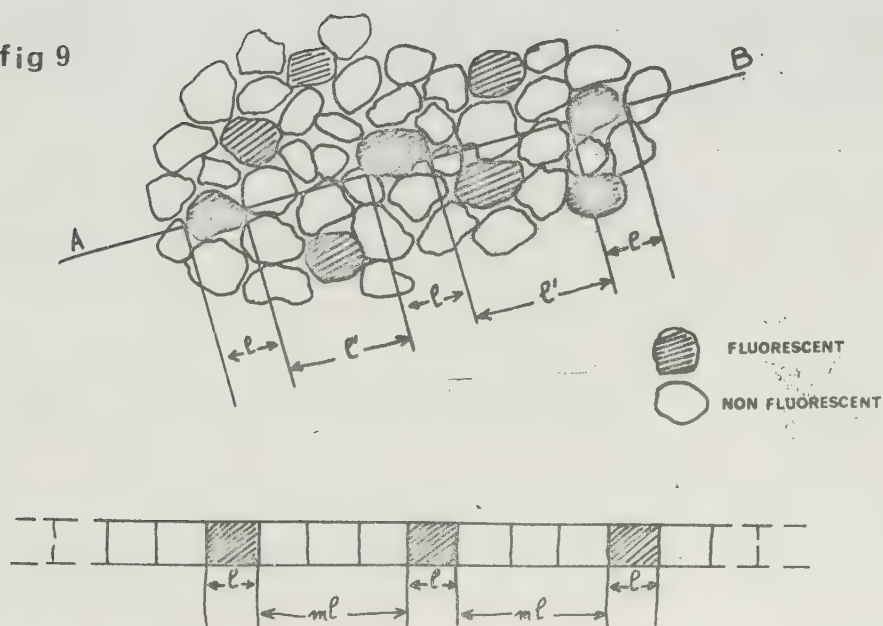
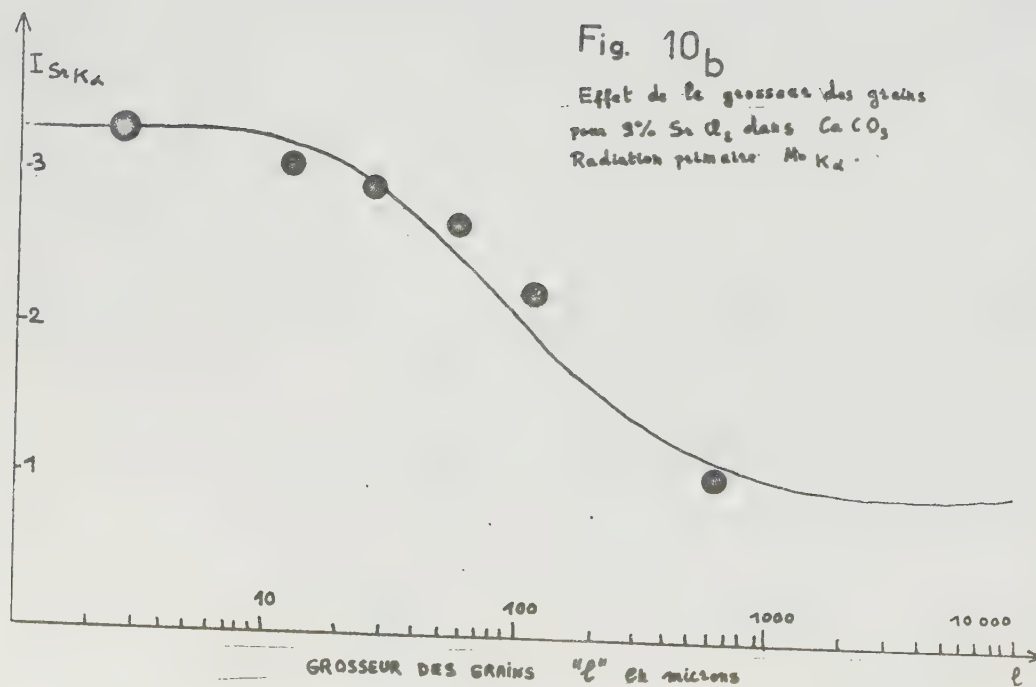
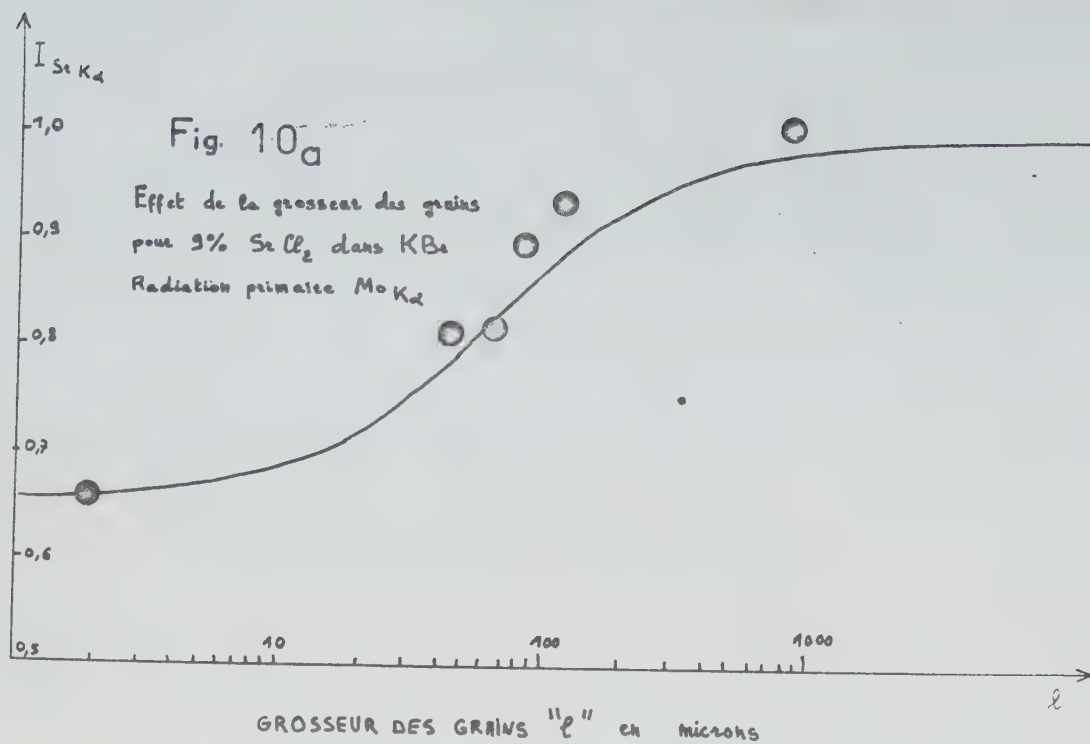


fig 9





phases. L'intensité de fluorescence - calculée par CLAISSE et SAMSON - est de la forme : (12)

$$(6) \quad I(\lambda_f) = \frac{k \mu_E C_E I_o(\lambda_p)}{\mu_f'' - 1} \left[\frac{(1 - e^{-\mu_f'' l})(1 - e^{-m \mu_n'' l})}{\mu_n''(1 - e^{-(\mu_f'' + m \mu_n'') l})} + \frac{(1 - e^{-\mu_f'' l})^2 \cdot e^{-m \mu_n'' l}}{\mu_f''(1 - e^{-(\mu_f'' + m \mu_n'') l})} - \frac{(1 - e^{-\mu_f'' l})}{\mu_f''} + 1 \right]$$

Dans cette relation les différents paramètres utilisés comprennent :

1 - μ_E = coefficient massique d'absorption de l'élément fluorescent pour la radiation primaire.

2 - C_E = concentration en volume de l'élément fluorescent.

3 - $\mu_f'' = \mu_f'(\lambda_p) + \mu_f'(\lambda_s)$ relation dans laquelle :

$\mu_f'(\lambda_p)$ = coefficient d'absorption linéaire du composé fluorescent pour la radiation primaire

$\mu_f'(\lambda_s)$ = coefficient d'absorption linéaire du composé fluorescent pour la radiation secondaire

4 - $\mu_n'' = \mu_n'(\lambda_p) + \mu_n'(\lambda_s)$ expression dans laquelle :

$\mu_n'(\lambda_p)$ = coefficient d'absorption linéaire du composé non fluorescent pour la radiation primaire

$\mu_n'(\lambda_s)$ = coefficient d'absorption linéaire du composé non fluorescent pour la radiation secondaire

5 - $m = l'/l = C_n/C_f = \frac{\text{concentration en volume de la phase non fluorescente}}{\text{concentration en volume de la phase fluorescente}}$

La relation (6) exprime l'intensité de fluorescence par unité de surface d'un échantillon à "deux phases" en fonction :

1 - des concentrations relatives des deux phases

2 - de la taille moyenne des grains

3 - des caractéristiques d'absorption des deux constituants

Les grains susceptibles d'émettre un rayonnement de fluorescence correspondent aux surfaces ombrées sur la figure 9

L'équation établie précédemment permet de prévoir l'influence de la taille des grains sur l'intensité de fluorescence. Pour de très gros grains (on admet alors que l tend vers l'infini), la relation se simplifie et devient :

$$(7) \quad I(\lambda_f) = \frac{k \cdot \mu_E \cdot C_E \cdot I_o(\lambda_p)}{\mu_f''}$$

La variation de l'intensité de fluorescence en fonction de la concentration est représentée par une droite. Dans ces conditions, la fluorescence ne se produit qu'à la surface des grains.

Dans le domaine des très faibles concentrations, m est très grand et la relation devient :

$$(8) \quad I(\lambda_f) = \frac{k \cdot \mu_E \cdot C_E \cdot I_o(\lambda_p)}{\mu_f'' \cdot l} \left[1 + \frac{(1 - e^{-\mu_f' l})(\mu_f'' - \mu_n'')}{\mu_f'' \cdot \mu_n''} \right]$$

Pour de très gros grains ($l \rightarrow \infty$) la relation (6) se réduit à (7). Partant d'échantillons de même composition, on peut combiner les relations (7) et (8) et en tirer "l'effet de taille" des grains aux faibles concentrations, soit :

$$(9) \quad I(\lambda_f) = I(\lambda_f)_{l \rightarrow \infty} \left[1 + \frac{(1 - e^{-\mu_f' l})(\mu_f'' - \mu_n'')}{\mu_f'' \cdot \mu_n'' \cdot l} \right]$$

Ce résultat établit que pour des grains de très grande ou de très petite taille l'intensité de fluorescence fournie est indépendante de la granulométrie. Ces intensités peuvent toutefois différer entre elles d'un facteur élevé (voir figures 10a et 10b.).

En résumé :

- pour une longueur d'onde donnée, l'intensité de fluorescence varie avec la taille des grains, mais seulement dans un intervalle appelé "zone de transition". En dehors de cette zone, l'intensité est constante (avec toutefois deux valeurs différentes des deux côtés de la zone). L'intensité étant généralement différente en bas de zone, la position de celle-ci varie principalement avec la longueur d'onde de la radiation primaire et la nature du composé fluorescent.

On constate que la taille des grains habituellement utilisés, en analyse par fluorescence X, est pratiquement localisée dans la zone de transition.

- l'usage d'une radiation polychromatique a pour effet - dans une certaine mesure - d'estomper la zone de transition et de diminuer ainsi les erreurs dues à la taille et à la composition chimique des grains. Ce sont ces différentes raisons qui nous ont conduit à travailler sur des poudres de granulométrie inférieure à 10μ . (Dans ces conditions les effets de grains peuvent être négligés.) (13, 14, 15)

V - Effet de matrice

Nous rappelons que la matrice est constituée par l'ensemble des éléments de l'échantillon autres que l'élément fluorescent A. L'effet de matrice sera dit :

- négatif si l'intensité de fluorescence de l'élément A est absorbée,
- positif si l'intensité de fluorescence de l'élément A est exaltée.

La relation établie précédemment :

$$I_A = \frac{\Omega \cdot K_A \cdot C_A}{\sin \varphi} \int_{\lambda_0}^{\lambda_A} I_0(\lambda) \frac{\mu_A(\lambda)}{\mu_M(\lambda)/\sin \varphi + \mu_M(\lambda_f)/\sin \varphi} d\lambda$$

permet de constater que pour de faibles concentrations de l'élément A, l'influence de la matrice sera importante si les coefficients $\mu_M(\lambda)$ et $\mu_M(\lambda_f)$ sont très différents de $\mu_A(\lambda)$.

Lors de l'analyse d'échantillons inconnus nous pouvons nous trouver en présence de cas nettement différents. Parmi ceux-ci nous nous sommes limités au cas où l'élément à analyser est contenu dans une matrice parfaitement homogène et de composition chimique constante ; l'intensité de fluorescence émise par A est alors :

$$I_A = \text{constante} \frac{a \cdot C_A}{(a + a')C_A + (m + m')C_M}$$

a et a' = coefficients massiques d'absorption de l'élément A pour la radiation primaire et la radiation de fluorescence

m et m' = coefficients massiques d'absorption de la matrice M pour la radiation primaire et la radiation de fluorescence

Pour l'élément A pur : $C_A = 1$ et $C_M = 0$; donc :

$$I_{A1} = \text{constante} \frac{a}{a + a'}$$

et en posant : $K = \frac{m + m'}{a + a'}$ on en déduit :

$$\frac{I_A}{I_{A1}} = \frac{C_A}{K + (1 - K)C_A}$$

Cette fonction est homographique et suivant les valeurs de K la forme des courbes obtenues est différente.

- Si $K = 1$ (matrice et élément A ont la même absorption), la variation est linéaire avec une pente égale à l'unité.
 - Si $K > 1$ (matrice plus absorbante que l'élément A), la courbe est un arc d'hyperbole équilatère tournant sa concavité vers l'axe des ordonnées.
 - Si $K < 1$ (matrice moins absorbante que l'élément A), la courbe est un arc d'hyperbole tournant sa concavité vers l'axe des abscisses.
- Ces courbes présentent beaucoup d'importance car elles montrent que la sensibilité des mesures peut varier considérablement avec la teneur C_A .

$$\frac{d(I_A/I_{A1})}{dC_A} = \frac{K}{[K + (1 - K)C_A]^2}$$

Dans le cas de notre travail, C_A est voisin de zéro, et la sensibilité du dosage devient :

$$\frac{d(I_A/I_{A1})}{dC_A} = \frac{1}{K} = \frac{a + a'}{m + m'}$$

CHAPITRE III

METHODES UTILISEES POUR CORRIGER L'EFFET DE MATRICE

I - Utilisation du rayonnement diffusé par l'échantillon

1) Calcul des coefficients de diffusion

Le coefficient de diffusion massique σ est égal à la somme des coefficients de diffusion cohérente et incohérente :

$$\sigma = \sigma_{\text{coh}} + \sigma_{\text{incoh}}$$

Un nuage électronique constitué par Z électrons va diffuser le rayonnement X incident. Soient $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_Z$ les phases des ondes diffusées respectivement par chaque électron. Si l'unité de masse est représentée par $2Z$ fois celle d'un nucléon, le coefficient de diffusion σ par unité de masse est exprimé par la relation :

$$\sigma = \frac{I_e}{2Zm} \left[Z + \sum_{m=1}^Z \sum_{n=1}^Z \cos(\varphi_m - \varphi_n) \right]$$

I_e = pouvoir diffusant d'un électron

m = masse d'un nucléon

Le terme $\cos(\varphi_m - \varphi_n)$ représente la différence de phase entre l'onde diffusée par le m -ème électron et l'onde diffusée par le n -ème électron.

La valeur moyenne $f^2 = \cos(\varphi_m - \varphi_n)$ est appelée facteur de structure électronique. Après avoir effectué la sommation dans la relation précédente on aboutit à : (16)

$$\sigma = \sigma_{\text{coh}} + \sigma_{\text{incoh}} = \frac{I_e}{2Zm} \left[Z + f^2(Z^2 - Z) \right] = \frac{I_e}{2Zm} \left[Z + f^2 Z^2 - Z f^2 \right]$$

$$\sigma = \frac{I_e}{2Zm} Z^2 f^2 + \frac{I_e}{2Zm} Z(1 - f^2) \quad \text{où :}$$

$$\sigma_{\text{coh}} = \frac{I_e Z^2 f^2}{2Zm} \quad \text{et} \quad \sigma_{\text{incoh}} = \frac{I_e Z(1 - f^2)}{2Zm}$$

Le coefficient de diffusion par unité de masse devient :

$$\sigma = \frac{I_e}{2m} Zf^2 + \frac{I_e}{2m} (1 - f^2)$$

Dans le précédent calcul, nous n'avons pas tenu compte que seules sont autorisées les transitions d'électrons entre un état j de spin déterminé et un état k de spin opposé (conséquence du principe d'exclusion de Pauli). Ceci se traduit par l'introduction d'un terme correctif : (18)

$$F_{jk} = \int \Psi_j^* \cdot \Psi_k \exp \left[-2\pi i \left(\frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \right) \cdot \vec{r} \right] dV$$

en étendant l'intégration à tout le volume atomique V.

$\vec{r}$ définit la position de l'électron par rapport au noyau

Ψ représente la fonction d'onde d'un électron

$\vec{S}$ et $\vec{S}_0$ sont les vecteurs unitaires relatifs respectivement aux rayons incident et diffusé

Ainsi :

$$\sigma_{\text{incoh}} = \frac{I_e}{2Zm} \left[Z - Zf^2 - \sum_{j=1}^Z \sum_{k=1}^Z F_{jk} \right]$$

en étendant la sommation aux Z électrons.

Comme le terme correctif $\sum \sum F_{jk}$ est suffisamment faible pour être négligé, la relation donnant le coefficient de diffusion massique prend la forme :

$$\sigma = \frac{I_e}{2m} Zf^2 + \frac{I_e}{2m} (1 - f^2)$$

On constate :

- que le terme correspondant au coefficient de diffusion incohérente ne dépend pas de Z (c'est à dire de la nature de la matrice).
- que le coefficient de diffusion cohérente est lié directement à la nature de celle-ci puisqu'il est proportionnel à Z.

2) Intensité du fond continu diffusé

L'intensité totale I_D du fond continu diffusé à une longueur d'onde λ se compose :

- du rayonnement primaire de longueur d'onde λ diffusé de façon cohérente
- du rayonnement primaire de longueur d'onde $(\lambda - \Delta\lambda)$ diffusé par effet Compton avec un déplacement :

$$\Delta\lambda = 0,024(1 - \cos\varphi') \quad , \quad \varphi' \text{ étant l'angle de diffusion.}$$

En tenant compte du rayonnement primaire absorbé et du rayonnement diffusé, la valeur de I_D correspond à :

$$I_D = \frac{I_o(\lambda) \sigma_{coh}}{\mu(\lambda)/\sin\varphi + \mu(\lambda)/\sin\psi} + \frac{I_o(\lambda - \Delta\lambda) \sigma_{incoh}}{\mu(\lambda - \Delta\lambda)/\sin\varphi + \mu(\lambda)/\sin\psi}$$

$I_o(\lambda)$ est l'intensité du rayonnement primaire pour la longueur d'onde λ . Dans la mesure où l'on ne se trouve pas au voisinage des raies caractéristiques de l'anticathode, $\Delta\lambda$ étant suffisamment petit, il est possible de faire les approximations suivantes :

$$I_o(\lambda) \simeq I_o(\lambda - \Delta\lambda)$$

$$\mu(\lambda) \simeq \mu(\lambda - \Delta\lambda) \quad \text{ce qui conduit à la relation :}$$

$$I_D = \frac{I_o(\lambda) \cdot \sigma}{\mu(\lambda) \left[\frac{1}{\sin\varphi} + \frac{1}{\sin\psi} \right]}$$

3) Intensité des raies caractéristiques de l'anticathode diffusées par l'échantillon

Chaque raie de l'anticathode - après diffusion par l'échantillon - est dédoublée en une raie de diffusion cohérente et une raie de diffusion incohérente d'intensités respectives I_R et I_C .

La différence de longueur d'onde entre ces deux raies est telle que :

$$\Delta\lambda = 0,024(1 - \cos\varphi')$$

$$I_R = I_o(\lambda) \frac{\sigma_{coh}}{\mu(\lambda)/\sin\varphi + \mu(\lambda)/\sin\psi}$$

$$I_C = I_o(\lambda) \frac{\sigma_{\text{incoh}}}{\mu(\lambda)/\sin\varphi + \mu(\lambda + \Delta\lambda)/\sin\psi}$$

en admettant que $\mu(\lambda) \simeq \mu(\lambda + \Delta\lambda)$ on aboutit à la relation :

$$\frac{I_R}{I_C} = \frac{f^2}{1 - f^2} \cdot Z$$

Dans le calcul de I_C , le coefficient de diffusion incohérente σ_{incoh} ne dépend pas de Z , donc ne dépend pas de la nature de la matrice. Dans le cas où la source primaire a une intensité $I_o(\lambda)$ constante, l'intensité diffusée par effet Compton est inversement proportionnelle au coefficient d'absorption massique de la matrice pour la longueur d'onde de la raie diffusée : (17)

$$I_C = a \mu^{-1}(\lambda)$$

Pour deux matrices différentes M_1 et M_2 ayant des coefficients d'absorption massiques $\mu_1(\lambda)$ et $\mu_2(\lambda)$, le rapport des intensités diffusées par effet Compton est égal à l'inverse du rapport de leurs coefficients d'absorption massiques.

$$\frac{I_{C1}}{I_{C2}} = \frac{\mu_2(\lambda)}{\mu_1(\lambda)}$$

Si un élément A présent à la concentration C_A dans chacune de ces deux matrices émet un rayonnement de fluorescence de longueur d'onde λ_A (celle-ci n'étant séparée de λ par aucune discontinuité d'absorption) il est possible d'écrire :

$$\frac{I_{C1}}{I_{C2}} = \frac{I_{A1}}{I_{A2}} \quad \text{et par conséquent} \quad \frac{I_{A1}}{I_{C1}} = \frac{I_{A2}}{I_{C2}}$$

I_{A1} et I_{A2} étant les intensités de fluorescence de l'élément A dans la matrice 1 et dans la matrice 2 pour une même concentration de A.

Remarque : Si on admet en première approximation que $\sigma = \sigma_{\text{coh}} + \sigma_{\text{incoh}}$

varie très peu avec la nature de la matrice, le raisonnement précédent peut être étendu à la diffusion Rayleigh et à tout le fond continu diffusé.

II - Mesure des effets de matrice au moyen d'une longueur d'onde dite "équivalente"

La relation exprimant l'intensité de fluorescence d'un élément A à faible concentration dans une matrice M est de la forme :

$$I_A = \frac{\Omega \cdot K_A \cdot C_A}{\sin \varphi} \int_{\lambda_0}^{\lambda_A} I_0(\lambda) \frac{\mu_A(\lambda)}{\mu_M(\lambda)/\sin \varphi + \mu_M(\lambda_f)/\sin \varphi} d\lambda$$

Cette intégrale est difficile à calculer dans l'intervalle $[\lambda_0, \lambda_A]$ car l'équation de Kramers ne représente pas la totalité de l'intensité du spectre primaire total (au spectre continu de l'anticathode se superposent, en effet, les raies caractéristiques de l'élément constituant l'anticathode). Pour parvenir à résoudre cette relation certains auteurs préconisent l'utilisation d'une longueur d'onde "équivalente" λ_e . En effet, si $f(\lambda)$ est continue et intégrable sur l'intervalle $[\lambda_0, \lambda_A]$, en appliquant le théorème de la moyenne, on peut écrire qu'il existe $\lambda_e \in [\lambda_0, \lambda_A]$ telle que :

$$\int_{\lambda_0}^{\lambda_A} I_0(\lambda) \frac{\mu_A(\lambda)}{\mu_M(\lambda)/\sin \varphi + \mu_M(\lambda_f)/\sin \varphi} d\lambda = \frac{\mu_A(\lambda_e)}{\mu_M(\lambda_e)/\sin \varphi + \mu_M(\lambda_f)/\sin \varphi} I_0(\lambda)(\lambda_A - \lambda_0)$$

où $I_0(\lambda)(\lambda_A - \lambda_0)$ représente le "poids" attribué à la radiation λ_e . Dans ce cas nous pouvons admettre que la radiation "équivalente" λ_e est une radiation moyenne, monochromatique, douée d'une longueur d'onde et d'un "poids" tels qu'elle produit le même résultat de fluorescence que le spectre continu.

Ainsi nous constatons que nous sommes ramenés au cas d'un spectre primaire "monochromatique" de longueur d'onde λ_e

La détermination de λ_e est très différente selon les auteurs. En fait, n'importe quelle longueur d'onde comprise entre λ_0 et λ_A peut être adoptée, pourvu qu'on lui attribue le poids convenable $I_0(\lambda_e)(\lambda_A - \lambda_0)$ c'est à dire qu'elle produit le même effet que le spectre continu primaire. (19)

Pour un élément A présent en quantité C_A dans deux matrices différentes M_1 et M_2 il est possible d'écrire :

$$\frac{I_{A1}}{I_{A2}} = \frac{\mu_{M2}(\lambda_e)/\sin\psi + \mu_{M2}(\lambda_f)/\sin\psi}{\mu_{M1}(\lambda_e)/\sin\psi + \mu_{M1}(\lambda_f)/\sin\psi}$$

Le spectromètre que nous utilisons ayant les caractéristiques suivantes :

$$\psi = \Psi = \pi/4$$

$$\frac{I_{A1}}{I_{A2}} = \frac{\mu_{M2}(\lambda_e) + \mu_{M2}(\lambda_f)}{\mu_{M1}(\lambda_e) + \mu_{M1}(\lambda_f)}$$

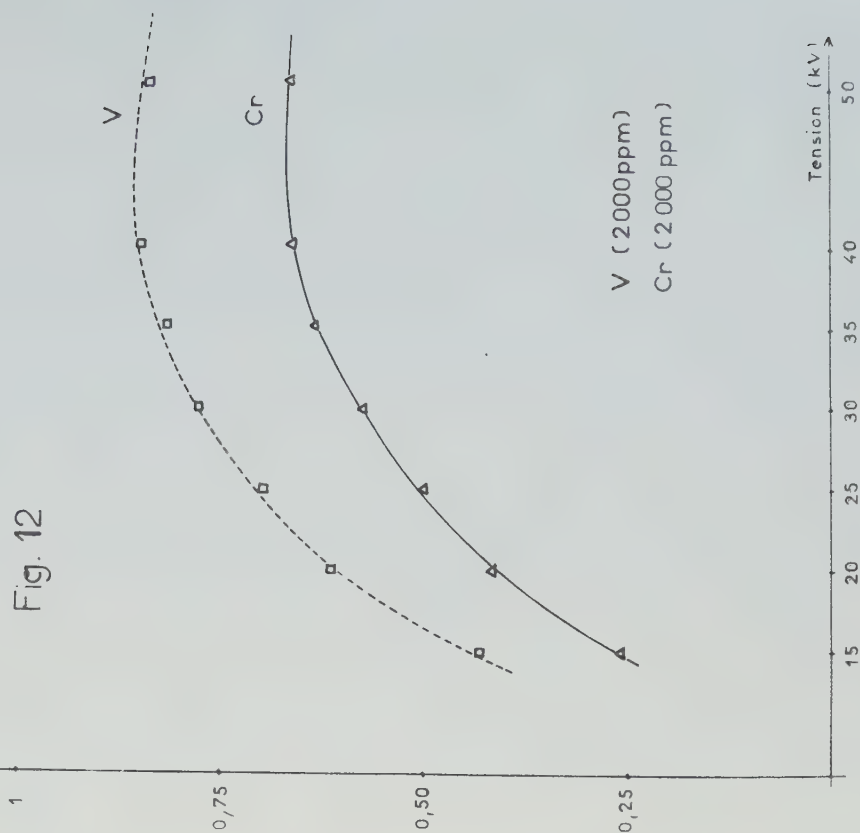
Connaissant le rapport I_{A1}/I_{A2} et λ_f nous constatons qu'il est possible de trouver une valeur approchée pour λ_e .

Courbe de rendement d'excitation

Tube W $I = 30 \text{ mA}$

$I_{\text{Cr K}\alpha}$
(imp. $\text{s}^{-1} \cdot \text{W}^{-1}$)
 $I_{\text{V K}\alpha}$

Fig. 12

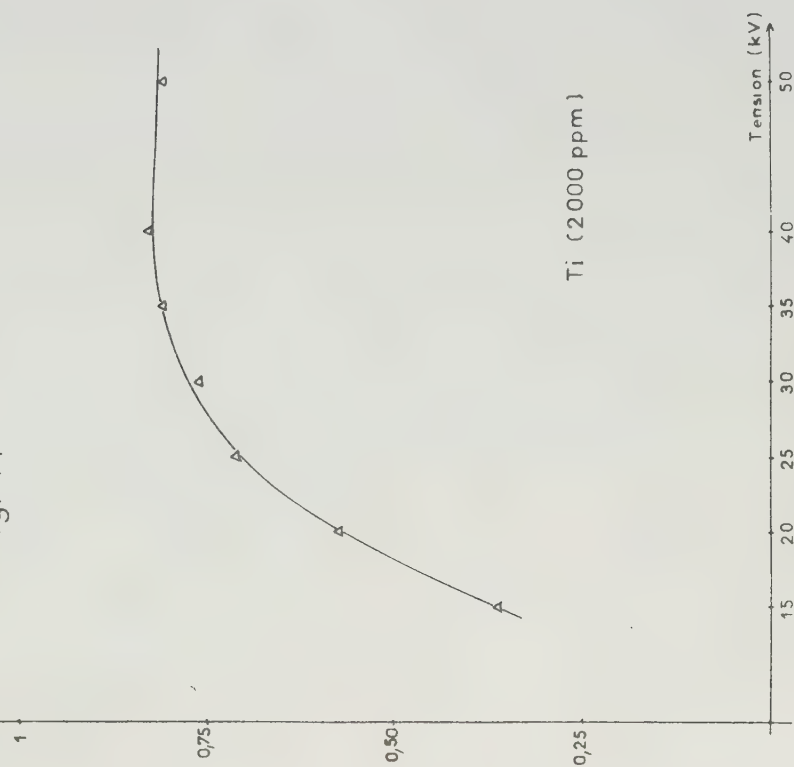


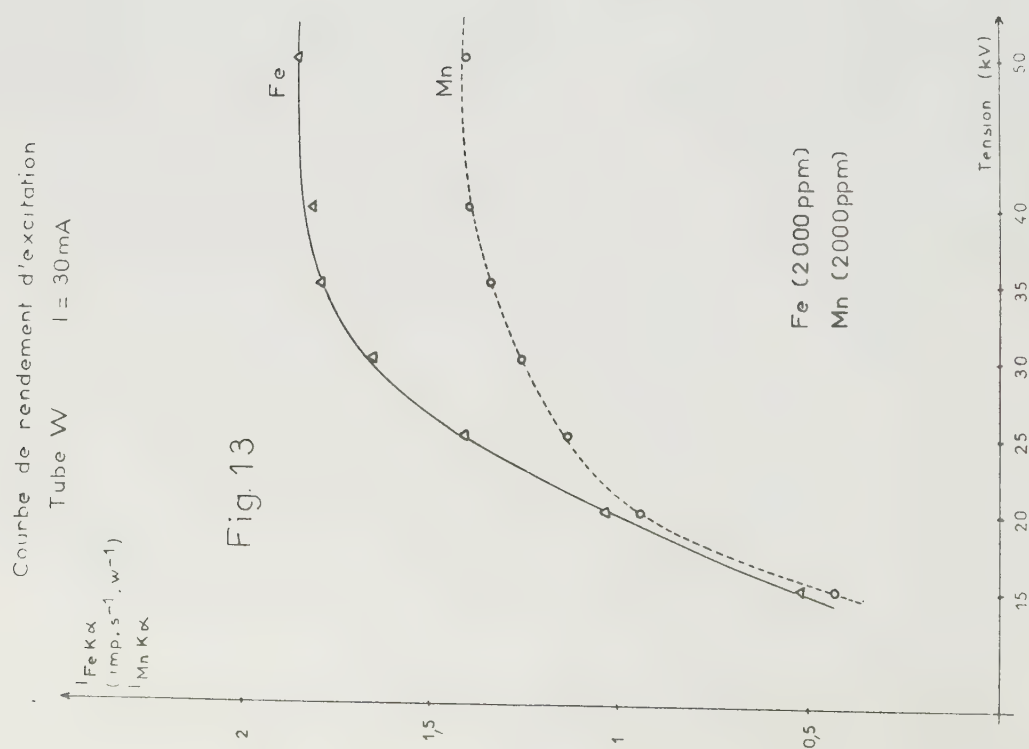
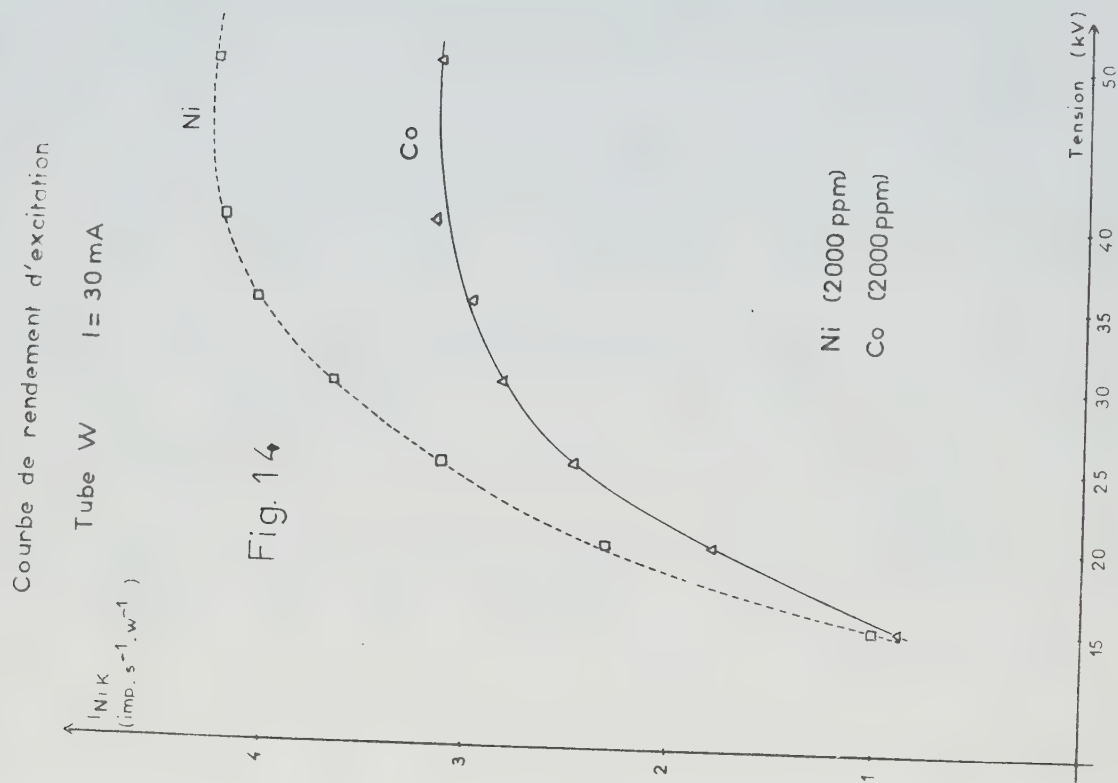
Courbe de rendement d'excitation

Tube W $I = 30 \text{ mA}$

$I_{\text{Ti K}}$
(imp. $\text{s}^{-1} \cdot \text{W}^{-1}$)

Fig. 11





DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE I

CONDITIONS EXPERIMENTALES

I - Préparation des échantillons (20, 21, 22, 23, 24)

Les échantillons analysés se présentent sous forme de poudre fine. Afin de minimiser les influences granulométriques nous avons choisi des poudres à particules inférieures à 10μ . Mis à part le titane et le vanadium qui sont des oxydes (dioxyde de titane et pentaoxyde de vanadium) les autres éléments sont à l'état métallique. On procède à l'étude de ceux-ci après dilution dans la cellulose "Whatman" CC41 qui présente l'avantage de se comporter comme une matrice légère conférant une bonne cohésion aux échantillons préparés. Le mélange métal-cellulose est finalement homogénéisé au mortier. Cette technique très simple donne des résultats aussi bons que ceux que fournirait un mélangeur à poudre. Il ne reste plus qu'à comprimer la poudre homogène ainsi obtenue pour fabriquer une pastille. Nous disposons d'un moule de 31,5 mm de diamètre et d'une presse hydraulique "Beckman-RIIC Limited" type 00-25 permettant d'exercer et de maintenir pendant une minute environ une force maximale de 25 tonnes. Nous n'avons utilisé que des échantillons parfaitement homogènes en prenant la précaution - en vue d'assurer une bonne reproductibilité - d'irradier toujours la même face de chaque pastille. Précisons que les échantillons ont été préparés à partir de mélanges de cellulose à 1% de métal.

La figure 23 représente les variations du coefficient d'absorption massique μ de la cellulose en fonction de la longueur d'onde. Le positionnement sur ce schéma des raies d'émission $K\alpha_{1,2}$ des différents métaux de transition permet de prévoir la faible variation de l'influence de la matrice "cellulose" sur l'intensité de fluorescence de l'élément émetteur.

II - Conditions instrumentales

Le tube utilisé possède une anticathode de tungstène. Les conditions d'excitation de la fluorescence de chaque élément seront exposées plus loin. Les fentes de collimation utilisées présentent une distance de 0,254 mm entre chaque lame (fentes fines). Nous disposons d'un cristal de fluorure de lithium "LiF" (200) $2d = 4,0256 \text{ \AA}$ pour disperser le rayonnement secondaire dont la détection est réalisée par un compteur proportionnel à flux gazeux (argon + 10% méthane) et par un compteur à scintillations (ces deux détecteurs sont montés "en tandem" et couplés électroniquement.)

Les impulsions de sortie des compteurs sont amplifiées puis discriminées. La discrimination est réalisée en traçant la courbe de distribution des hauteurs d'impulsion. Un potentiomètre permet de déplacer une bande de 4 volts. La courbe ainsi obtenue permet de déterminer un seuil et une largeur de fenêtre, ce qui revient à dire que les impulsions comptées seront celles correspondant à une tension supérieure à la tension seuil et inférieure à la tension "seuil + fenêtre". Nous sommes ainsi en mesure d'éliminer le bruit de fond électronique (impulsions de faible amplitude).

III - Conditions d'excitation de la raie $K\alpha_{1,2}$ de chaque élément

1) Rendement d'excitation du tube à anticathode de tungstène

L'intensité du courant débité par l'anticathode du tube détermine le nombre d'électrons incidents donc le nombre de photons primaires émis. La position du spectre continu dépend de la haute tension appliquée entre le filament et l'anticathode. En faisant varier la tension appliquée nous déplaçons en effet la longueur d'onde minimale limite λ_0 et la longueur d'onde du maximum d'intensité λ_M , c'est à dire l'ensemble du spectre primaire continu par rapport aux discontinuités d'absorption K des différents éléments.

La haute tension étant insuffisante pour exciter les raies K du tungstène, seules les raies L se superposent au spectre primaire. Pour étudier l'influence de la haute tension sur le rendement d'excitation, nous avons utilisé des échantillons contenant 2000ppm de métal dans la cellulose (1 ppm = une partie par million). Le rendement d'exci-

tation est exprimé en impulsions par seconde et par watt. L'examen des figures 11, 12, 13, 14 permet de constater que ce rendement varie considérablement aux basses tensions et qu'il se stabilise autour d'une valeur moyenne pour des tensions supérieures à 40 kV. L'intensité du courant débité correspond à 30 mA (valeur maximale possible sur notre appareil). Elle permet d'obtenir une excitation avec le meilleur rendement.

2) Influence de la tension et du courant débité sur les intensités de fluorescence

Nous avons étudié l'influence de la tension et de l'intensité débitée par le tube sur l'intensité de fluorescence de la raie $K\alpha_{1,2}$ des éléments : titane, vanadium, chrome, manganèse, fer, cobalt et nickel. L'intensité de la raie $K\alpha_{1,2}$ de chaque élément a été étudiée pour différentes intensités et pour différentes tensions.

L'intensité de fluorescence correspond à la différence entre la hauteur du pic (N_p) et le fond diffusé (N_f). Ce dernier - relativement important dans le cas d'une matrice légère - a été déterminé pour deux positions angulaires (1° avant le pic et 1° après). Nous avons ainsi obtenu deux valeurs N_{f1} et N_{f2} , toutefois nous n'avons utilisé dans nos calculs que la valeur moyenne N_f .

Dans le tableau I figurent les valeurs $N_p - N_f$ et $(N_p - N_f)/N_f$ en fonction de la tension et de l'intensité débitée par le tube.

Les variations de $(N_p - N_f)/N_f$ en fonction de la tension et de l'intensité débitée sont représentées sur les figures 15 à 21. Constatons que seule la tension fait varier considérablement le rapport $(N_p - N_f)/N_f$; l'influence de l'intensité est relativement peu importante. Pour le titane et le vanadium ce rapport est maximum à basse tension (15 kV); il diminue très rapidement lorsque la tension croît. Avec les autres métaux, le rapport Pic/Fond - exprimé en fonction de la tension appliquée au tube - passe par un maximum. On obtient approximativement les résultats suivants :

Chrome : 18 kV

Manganèse : 23 kV

Fer : 24 kV

Cobalt : 23 kV

Nickel : 23,5 kV

Tableau I

	Intensité mA	Tension kV	$N_p - N_f$ imp/s	$\frac{N_p - N_f}{N_f}$	Tension kV	Intensité mA	$N_p - N_f$ imp/s	$\frac{N_p - N_f}{N_f}$
Ti	30	15	163,79	51,669	30	10	224,73	38,045
		20	345,63	48,985		15	331,29	38,559
		25	534,40	43,926		20	441,10	39,115
		30	684,98	40,029		25	554,99	39,384
		35	849,60	35,276		30	673,16	39,844
		40	993,95	35,276				
		50	1211,80	31,532				
V	30	15	195,07	37,199	30	10	234,30	27,993
		20	369,43	33,905		15	353,08	28,429
		25	522,40	31,056		20	474,50	28,516
		30	699,74	28,287		25	574,51	28,600
		35	857,99	26,715		30	702,11	28,618
		40	1018,32	24,894				
		50	1262,77	22,606				
Cr	30	15	117,58	17,250	30	10	172,71	17,083
		20	249,93	18,253		15	262,26	17,175
		25	374,58	18,009		20	354,00	17,49
		30	518,89	17,577		25	430,37	17,512
		35	665,91	16,931		30	522,98	17,407
		40	795,44	16,221				
		50	997,80	15,090				
Mn	30	15	192,81	24,625	30	10	394,75	28,604
		20	564,64	27,793		15	632,48	28,500
		25	850,20	28,607		20	798,68	28,606
		30	1134,71	28,339		25	965,37	28,168
		35	1410,58	27,574		30	1173,16	28,409
		40	1686,94	26,551				
		50	2122,02	25,517				

Fe	30	15	234,92	22,200	30	10	516,45	28,403
		20	620,99	26,216		15	748,96	28,353
		25	1059,24	27,592		20	1010,58	27,722
		30	1488,96	27,274		25	1205,45	27,386
		35	1883,31	26,799		30	1441,04	27,360
		40	2181,54	26,165				
		50	2808,60	25,251				
Co	30	15	400,53	28,531	30	10	887,14	34,733
		20	1080,82	32,992		15	1302,42	34,876
		25	1862,48	34,344		20	1801,91	34,721
		30	2562,03	34,053		25	2139,23	34,513
		35	3163,60	33,231		30	2550	33,977
		40	3846,40	32,207				
		50	4790,89	30,429				
Ni	30	15	461,02	24,932	30	10	1152,09	32,222
		20	1393,81	30,916		15	1780,15	33,037
		25	2356,89	32,635		20	2302,55	32,642
		30	3310,83	32,072		25	2832,60	32,642
		35	4276,93	31,297		30	3356,46	32,123
		40	5087,84	29,610				
		50	6444,94	26,673				

Pour ces différents métaux de transition, le rapport $(N_p - N_f)/N_f$ est obtenu pour une tension d'excitation comprise entre 15 et 25 kV.

3) Choix des conditions d'excitation

Le choix des conditions optimales d'excitation dépend du rendement d'excitation et du rapport Pic/Fond.

Les figures 11 à 14 expriment les variations du rendement d'excitation en fonction de la haute tension appliquée font apparaître une valeur asymptotique à partir de 40 kV. Si le rendement d'excitation doit être le plus élevé possible, il doit en être de même pour le rapport Pic/Fond, ceci afin d'augmenter la sensibilité de la détection et l'exactitude de la mesure.

En compromis nous avons choisi de travailler sous une tension de 30 kV et avec une intensité la plus élevée possible (30 mA). Tous les résultats figurant dans ce qui suit ont été obtenus en opérant dans les conditions précédemment définies.

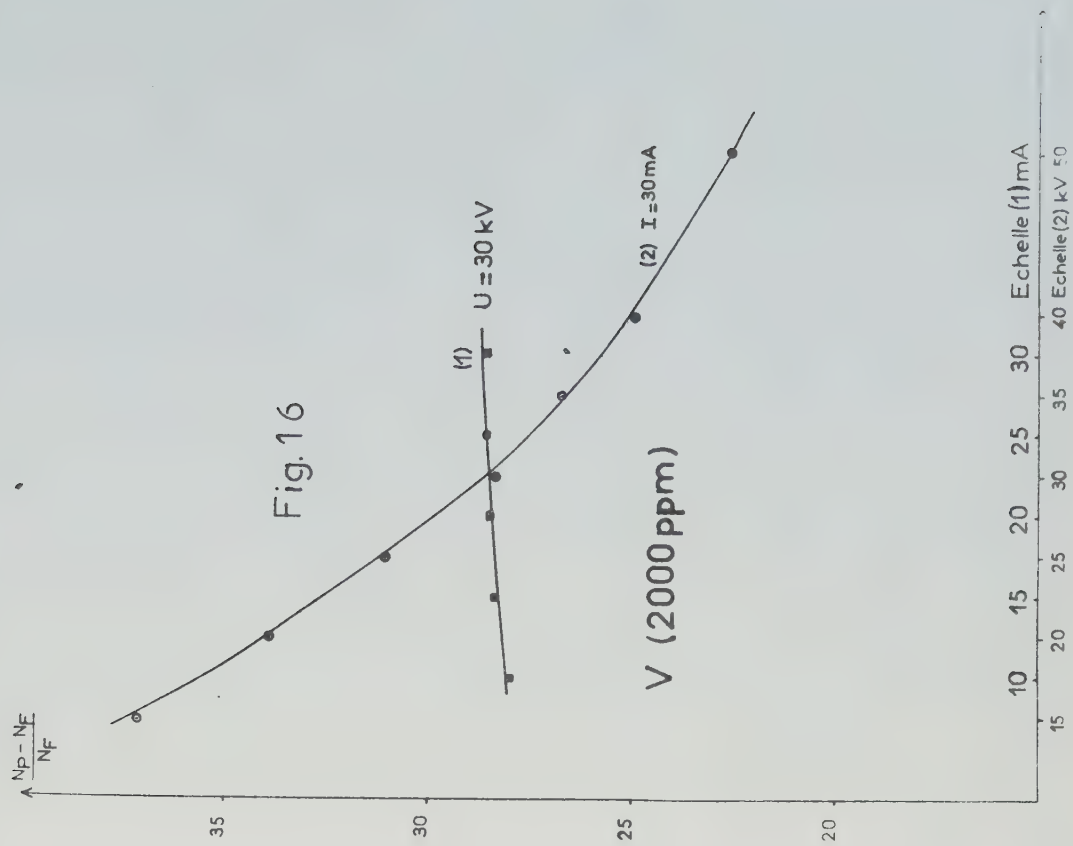
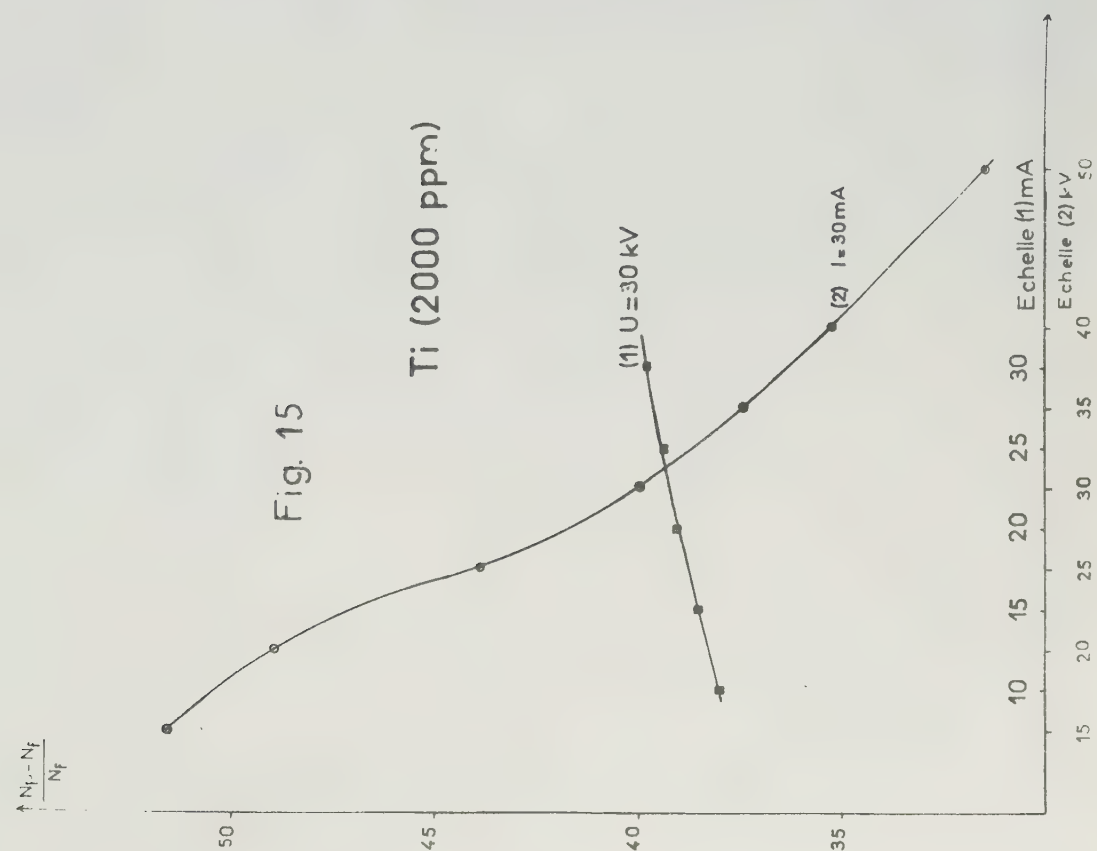
Le tube considéré peut fonctionner sous une puissance maximale de 2 kW. Nous l'utilisons donc à peine à 50 % de sa puissance.

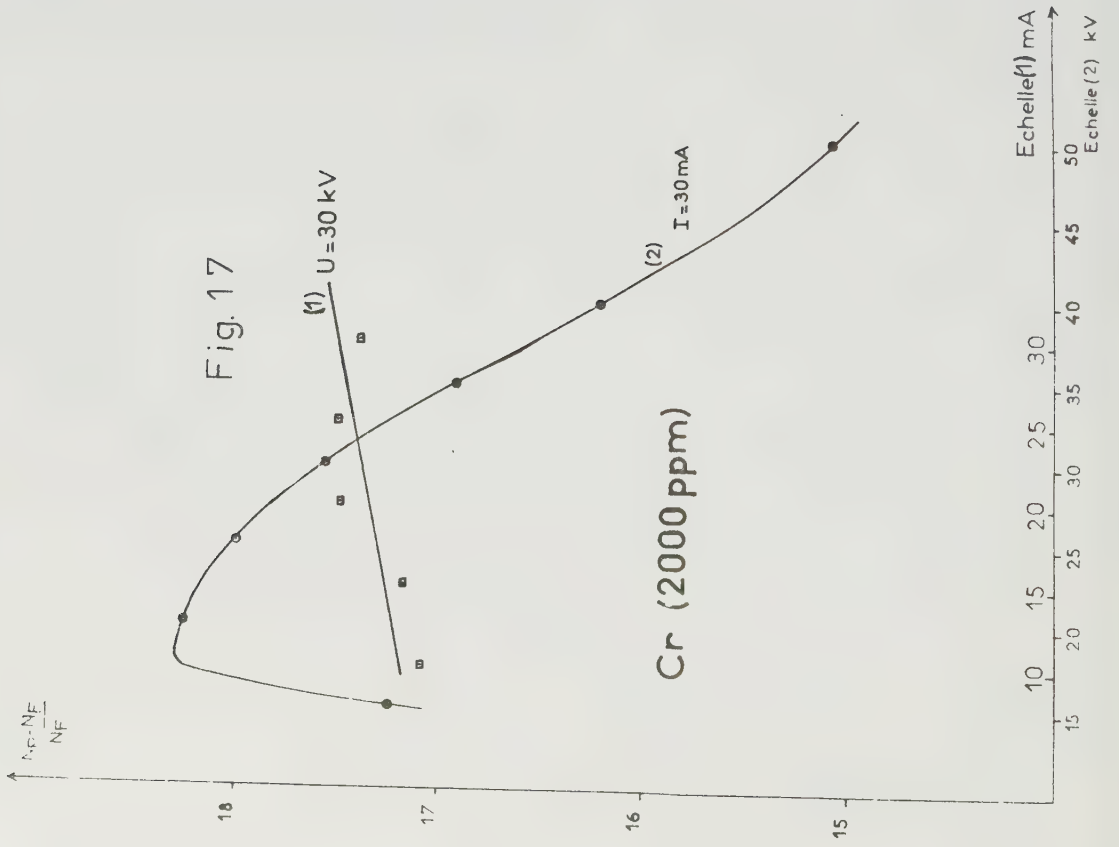
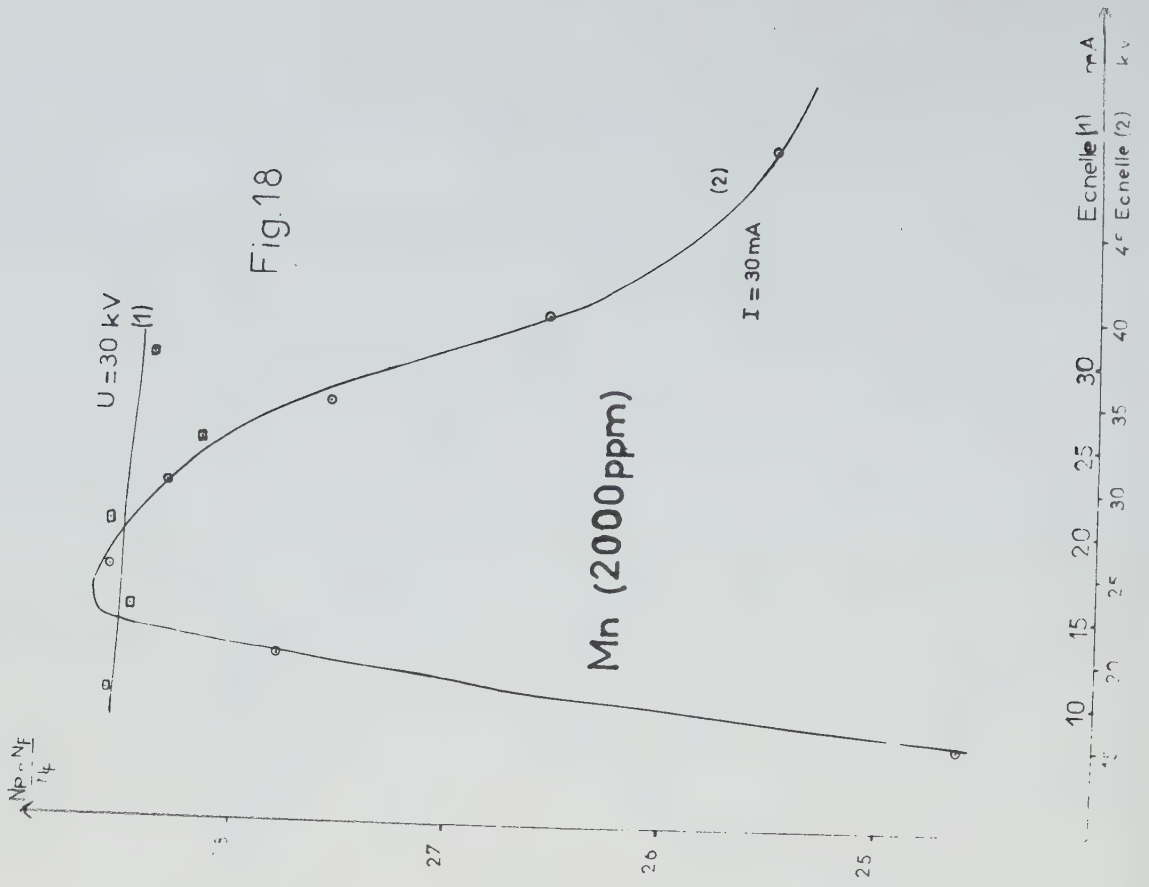
IV - Influence de la pression de pastillage

1) Sur les intensités de fluorescence

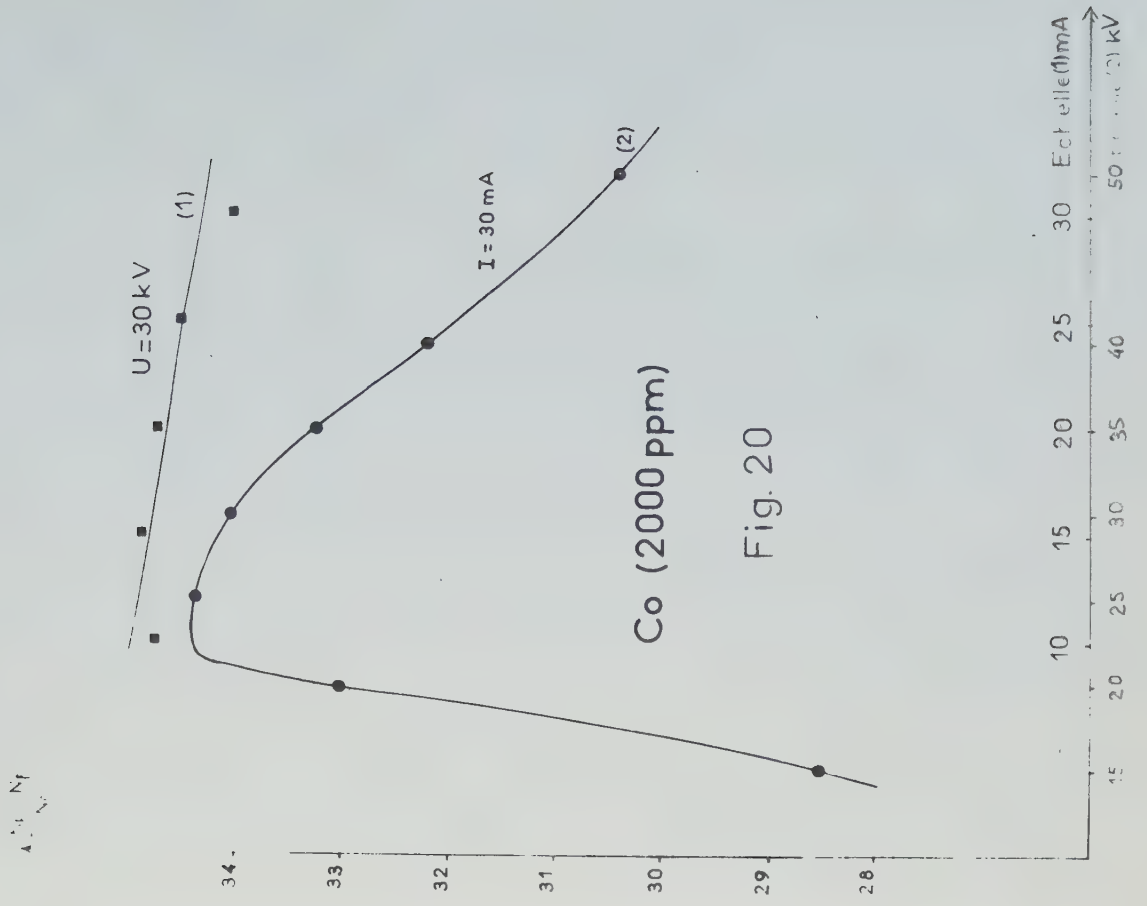
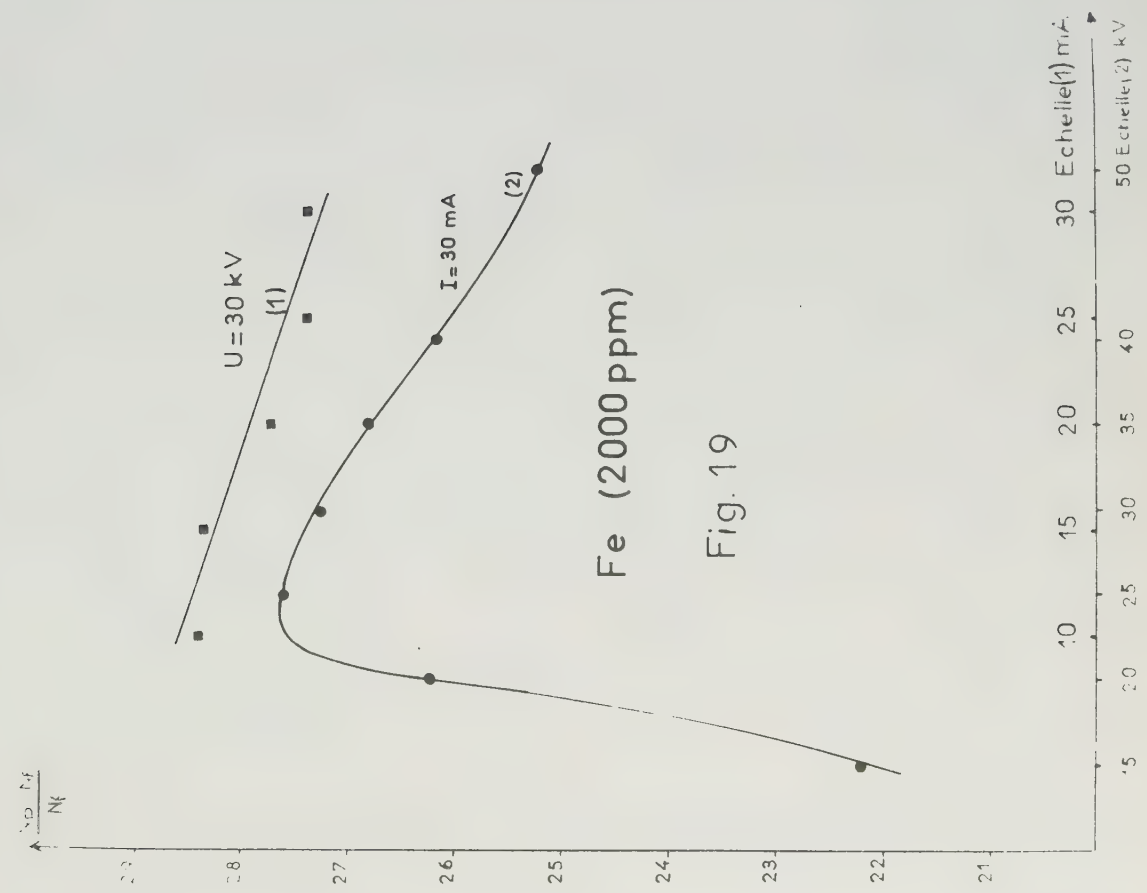
Les échantillons contiennent 2 % de métal et le temps de comptage est de 37 seconde environ. Dans le tableau suivant figurent à côté des résultats obtenus l'intensité du pic $N_p - N_f$ (exprimé en impulsions).

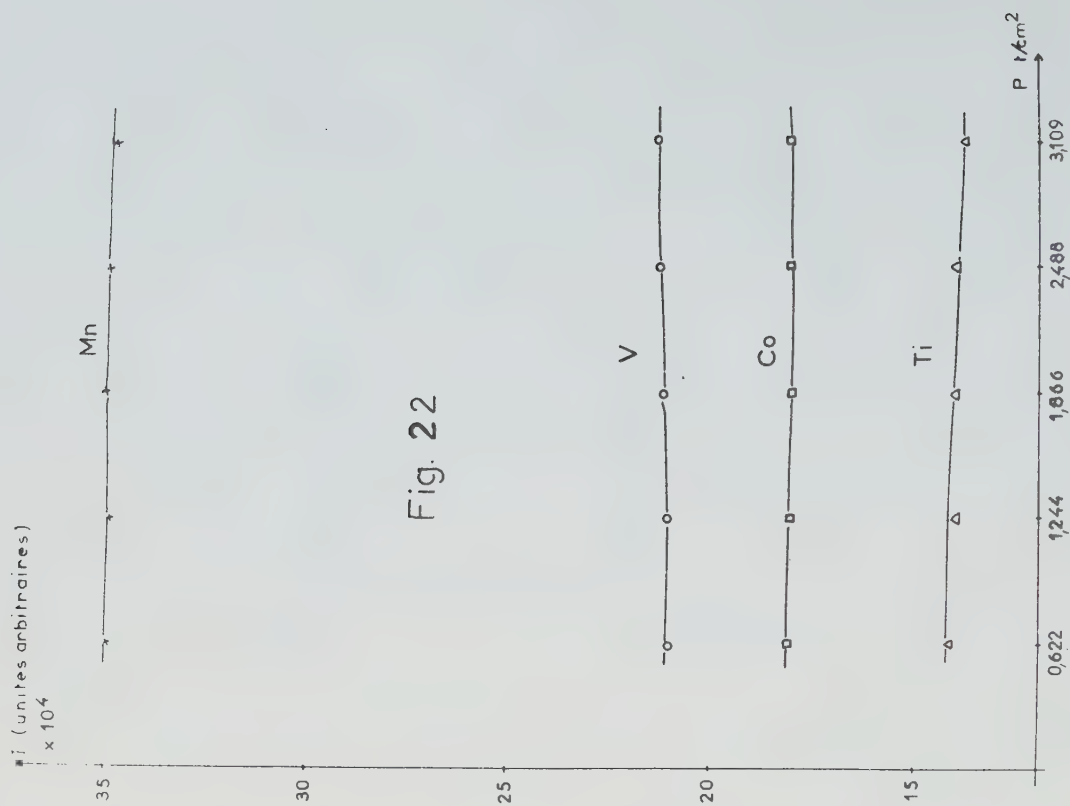
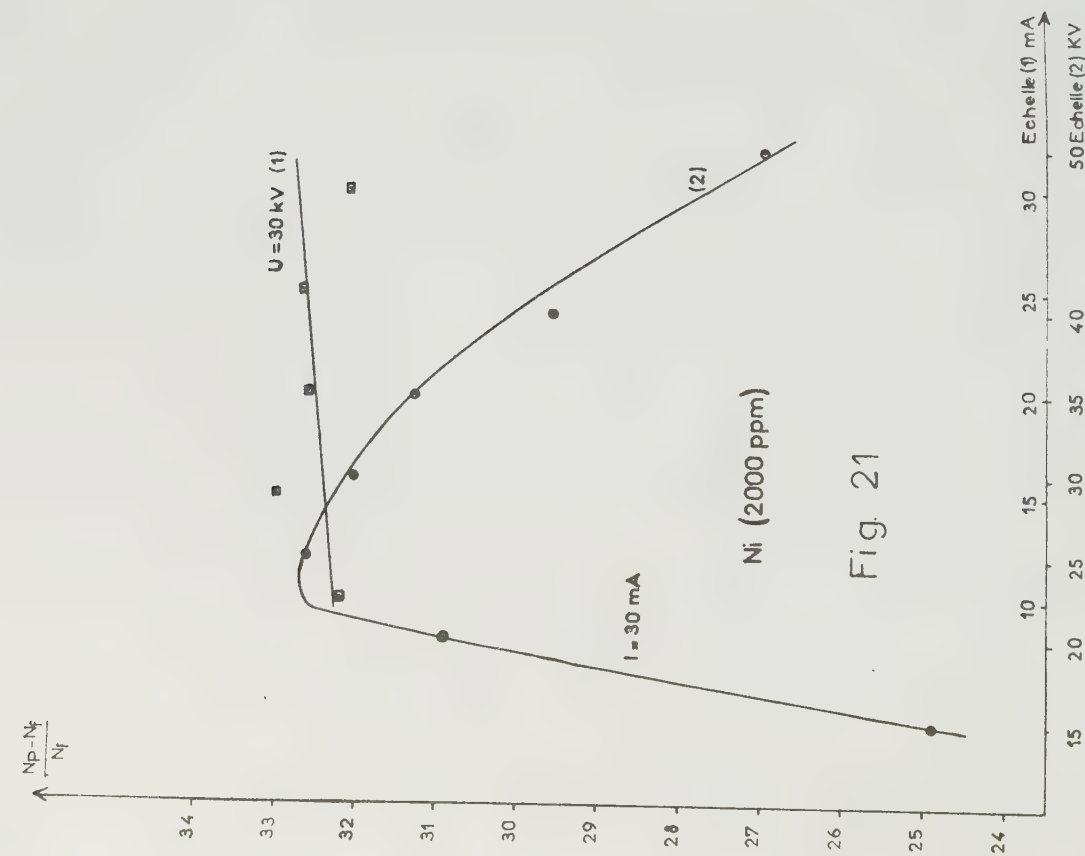
Pression t/cm ²	0,622	1,244	1,866	2,488	3,109
Titane $N_p - N_f$	141397	139782	140571	140541	137800
Vanadium "	209954	210783	211689	212356	213298
Manganèse " (20 mA)	349350	348691	349199	348510	346838
Cobalt $(N_p - N_f)/4$ (20 mA)	181716	180558	180285	180855	180562





$\frac{A_{Co}}{A_{Fe}}$





La figure 22 fait nettement apparaître que l'intensité de fluorescence dépend peu de la pression de pastillage. Par la suite, nous avons préparé les échantillons en soumettant pendant une minute chaque pastille à l'action d'une pression de 2 t/cm^2 .

Remarque :

Dans le cas du cobalt, nous mesurons $(N_p - N_f)/4$ car le taux de comptage étant relativement élevé (la concentration correspond en effet à 2 %) nous utilisons l'échelle N/16 au lieu de N/4 afin d'éviter une saturation de l'électronique de comptage (décatrons).

2) Sur le fond diffusé (25)

Les échantillons consistent en des poudres comprimées présentant des vides entre les grains. Il est donc nécessaire d'entreprendre des essais en vue d'étudier l'influence de la compression sur le rayonnement diffusé dans le cas des métaux suivants : titane, vanadium, manganèse, cobalt. La granulométrie des poudres pastillées est inférieure à 10μ . La concentration des métaux dans la cellulose correspond à 2 %. Le rayonnement est diffusé par la matrice (cellulose) aussi bien que par le métal considéré.

L'intensité des pics Compton et Rayleigh est exprimée en impulsions (nombre total d'impulsions comptabilisées pendant le temps de comptage). Les résultats obtenus ont été rassemblés dans le tableau suivant :

Pression t/cm^2		0,622	1,244	1,866	2,488	3,109
Ti	Pic Rayleigh	19753	19960	19981	20137	20153
	Pic Compton	11986	12158	12215	12205	12288
V	Pic Rayleigh	18985	18892	19007	19094	19225
	Pic Compton	11646	11616	11661	11753	11839
Mn	Pic Rayleigh	18972	19065	19151	19234	19313
	Pic Compton	11653	11744	11807	11847	11833
Co	Pic Rayleigh	16765	16920	16941	16921	17073
	Pic Compton	10461	10527	10573	10543	10593

L'intensité mesurée augmente légèrement avec le tassement des grains, toutefois cet effet affecte peu les résultats acquis dans

les conditions correspondant à l'emploi d'une pression de 2 t/cm^2 .
 Nous admettons pour conclure que dans la gamme des compressions étudiées (de $0,6$ à 3 t/cm^2), celles-ci affectent peu les valeurs des intensité de fluorescence et du rayonnement diffusé (Figures 23 et 24).

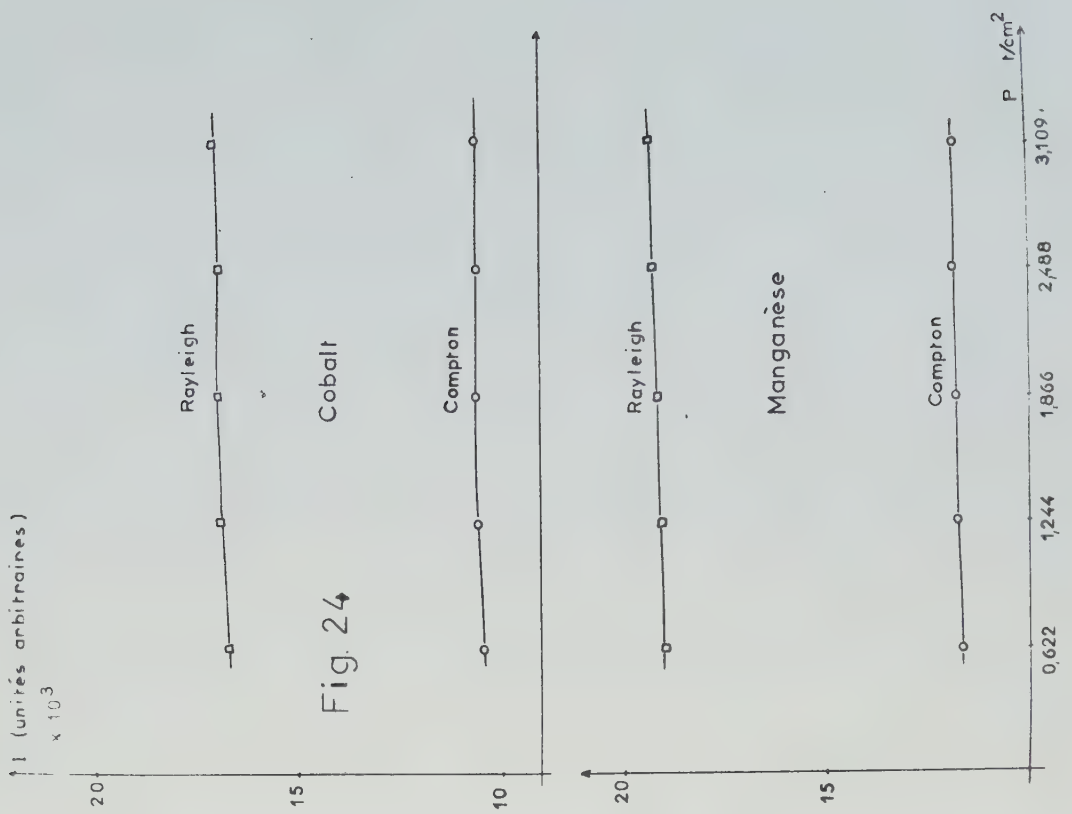
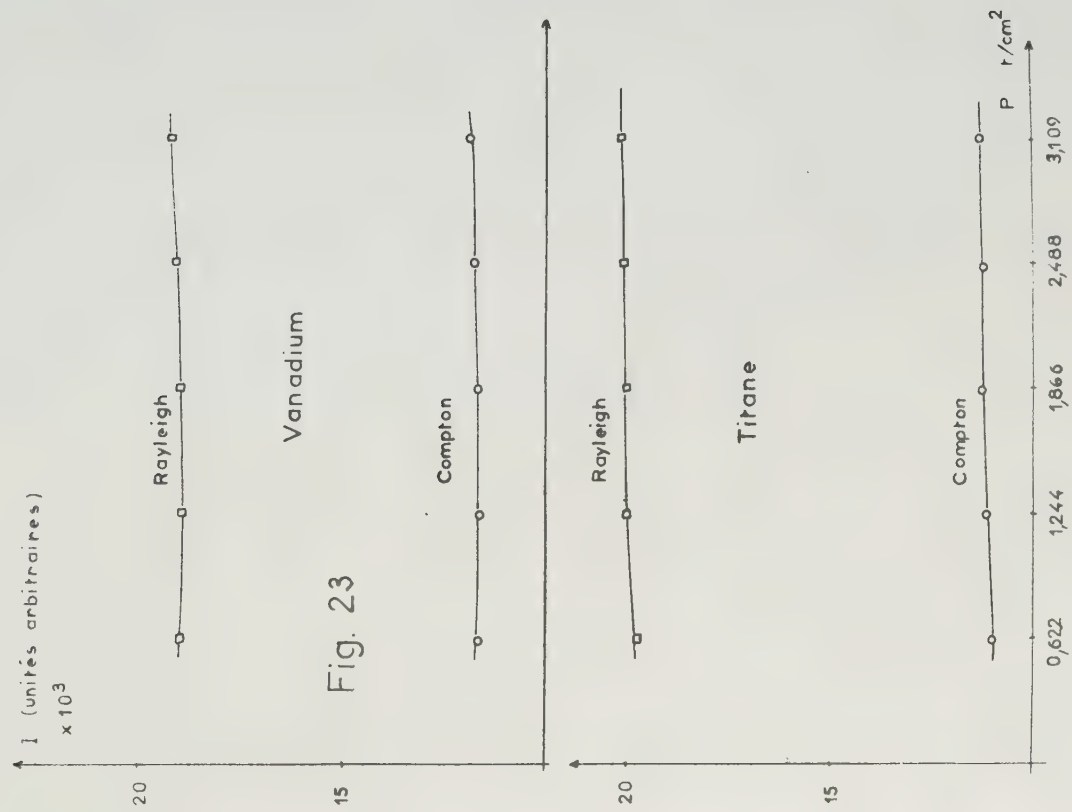
V - Influence de la pression dans le spectromètre

L'appareillage utilisé nous permet de travailler sous vide. La pression minimale susceptible d'être obtenue correspond environ à 10^{-2} torr. L'air absorbant le rayonnement primaire issu du tube et le rayonnement secondaire réémis par l'échantillon nous pouvons prévoir une augmentation de l'intensité lorsque les mesures sont réalisées sous vide. Nous avons étudié un échantillon de cellulose contenant 1000 ppm de chacun des métaux : V, Mn, Co. Les résultats obtenus figurent dans le tableau suivant :

Pression dans le spectromètre		1 atm	10^{-2} Torr
Diffusion Rayleigh		24861	27554
Diffusion Compton		16699	18900
V	$\left\{ \begin{array}{l} N_p - N_f \\ (N_p - N_f)/N_f \end{array} \right.$	4446	14057
		6,033	16,065
Mn	$\left\{ \begin{array}{l} N_p - N_f \\ (N_p - N_f)/N_f \end{array} \right.$	12707	23924
		9,805	15,75
Co	$\left\{ \begin{array}{l} N_p - N_f \\ (N_p - N_f)/N_f \end{array} \right.$	37456	53234
		15,128	19,197

Ainsi, le vide régnant dans le spectromètre améliore très nettement les intensités de fluorescence et du rayonnement diffusé. Nous précisons dans le tableau suivant l'importance de l'amélioration apportée dans les différents cas :

Diffusion Rayleigh	11 %	
Diffusion Compton	13 %	
V	$\left\{ \begin{array}{l} N_p - N_f \\ (N_p - N_f)/N_f \end{array} \right.$	216 %
		166 %
Mn	$\left\{ \begin{array}{l} N_p - N_f \\ (N_p - N_f)/N_f \end{array} \right.$	88,3 %
		60,6 %



$$\text{Co} \quad \left\{ \begin{array}{ll} \frac{N_p - N_f}{N_f} & 42,1 \% \\ (N_p - N_f)/N_f & 26,9 \% \end{array} \right.$$

Ces résultats confirment que les rayonnements X de plus grandes longueurs d'onde sont les plus absorbés par l'atmosphère ambiante. Ainsi, l'intensité de la raie V $K\alpha$ est améliorée de 216 % en opérant sous vide. Pour le cobalt (numéro atomique plus élevé) l'amélioration est évidemment moindre (42 %).

VI - Rôle du détecteur employé (26, 27)

Lors de chaque essai, les courbes de rendements des compteurs permettent le choix du détecteur. Nous nous trouvons en effet dans une zone où ces rendements (pour le compteur proportionnel à flux gazeux et pour le compteur à scintillations) sont à peu près identiques. L'appareillage permet l'utilisation simultanée des deux détecteurs (ils sont en effet montés en tandem et couplés électroniquement). Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau suivant :

élément détecté	CPFG + Scintillateur	CPFG seul
Ti $\left\{ \begin{array}{l} N_f \\ N_p - N_f \\ (N_p - N_f)/N_f \end{array} \right.$	556	345
	13379 (+ 1,2%)	13220
	24,063	38,319 (+ 59,2%)
V $\left\{ \begin{array}{l} N_f \\ N_p - N_f \\ (N_p - N_f)/N_f \end{array} \right.$	793	431
	12307 (+ 0,7%)	12218
	15,52	28,348 (+ 82,7%)
Cr $\left\{ \begin{array}{l} N_f \\ N_p - N_f \\ (N_p - N_f)/N_f \end{array} \right.$	1016	517
	8827 (+ 2,8%)	8584
	8,628	16,603 (+91,1%)
Mn $\left\{ \begin{array}{l} N_f \\ N_p - N_f \\ (N_p - N_f)/N_f \end{array} \right.$	1341	714
	20000 (+ 3%)	19415
	14,914	27,192 (+ 82,3%)

Fe	N_f	1899	1024
	$N_p - N_f$	28573 (+ 11,8%)	25550
	$(N_p - N_f)/N_f$	15,046	24,951 (+ 65,8%)
Co	N_f	2609	1374
	$N_p - N_f$	50161 (+19,2%)	42091
	$(N_p - N_f)/N_f$	19,226	30,634 (+ 59,3%)
Ni	N_f	3695	1902
	$N_p - N_f$	61670 (+ 27,8%)	48265
	$(N_p - N_f)/N_f$	16,69	25,376 (+ 52%)

Les valeurs indiquées entre parenthèses précisent l'importance des améliorations apportées par la méthode de détection choisie. L'importance du rôle joué par le scintillateur croît avec la valeur du numéro atomique de l'élément étudié. De ces mesures, il résulte que l'utilisation simultanée des deux compteurs n'est intéressante qu'à partir du fer. Pour les métaux qui précèdent ce dernier, le bruit de fond du scintillateur est en effet trop important eu égard au nombre de particules qu'il détecte.

On déduit de ces mesures que la seule utilisation du compteur proportionnel améliore très nettement le rapport Pic/Fond.

VII - Comparaison des intensités de fluorescence des différents éléments analysés

Le numéro atomique de l'élément excité intervient dans l'expression du coefficient d'absorption massique $\mu_A(\lambda)$ et dans celle du rendement de fluorescence pour la couche K (W_K croît avec Z).

Les intensités ont été mesurées sur les éléments dont les numéros atomiques s'échelonnent de Z = 22 à 28. Ces éléments se présentent sous forme de poudre très fine incorporée dans la cellulose à la concentration de 2000 ppm.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- tube à anticathode de tungstène (30 kV - 30 mA)

- cristal analyseur de fluorure de lithium
- utilisation simultanée des compteurs à flux gazeux et à scintillations

La durée de chaque comptage est de 32 secondes (celle-ci est déterminée par un comptage de $3 \cdot 10^4$ impulsions sur une référence de cuivre).

Les conditions de discrimination sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

élément	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
raie d'analyse	$K\alpha^*$ $K\beta_1$	$K\alpha^*$ $K\beta_1$	$K\alpha^*$ $K\beta_1$	$K\alpha^*$ $K\beta_1$	$K\alpha^*$ $K\beta_1$	$K\alpha^*$ $K\beta_1$	$K\alpha^*$ $K\beta_1$
seuil(volt)	20 25	22 25	25 25	25 25	25 25	25 25	25 25
fenêtre (volt)	30 35	30 35	30 35	35 35	35 45	35 45	40 50

Pour chaque métal, les intensités sont mesurées sur la raie $K\alpha^*$ et sur la raie $K\beta_1$. Chaque comptage est effectué cinq fois sur le pic et cinq fois sur le fond diffusé de chaque côté de celui-ci ($\pm 1^\circ$). Pour la différence $N_p - N_f$ l'écart type est donné par la relation :

$$\sigma_{(P-F)} = (\sigma_P^2 + \sigma_F^2)^{1/2} \quad \text{avec} \quad \sigma_P = \sqrt{N_p/t_p} \quad \text{et} \quad \sigma_F = \sqrt{N_f/t_f}$$

par conséquent:

$$\sigma_{(P-F)} = (N_p/t_p + N_f/t_f)^{1/2}$$

t_p = temps de mesure sur le pic

t_f = temps de mesure sur le fond

Les temps de comptage sur le pic et sur le fond étant identiques :

$$t_p = t_f = T$$

la relation précédente devient :

$$\sigma_{(P-F)} = \left[(N_p + N_f)/T \right]^{1/2}$$

Pour le rapport Pic/Fond l'écart type devient :

$$\sigma_{\left(\frac{P-F}{F}\right)} = \left[\frac{(N_p - N_f)/N_f}{\left(\frac{\sigma_{(P-F)}}{N_p - N_f}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_F}{N_f}\right)^2} \right]^{1/2}$$

Le tableau ci-dessous permet de comparer les intensités des pics $K\alpha^*$ et $K\beta_1$:

éléments (Z)	raie $K\alpha^*$		raie $K\beta_1$		Rapport $K\alpha^*/K\beta_1$
	$N_p - N_f$	σ_{P-F}	$N_p - N_f$	σ_{P-F}	
22 Ti	21697	151	3283	71	6,61
23 V	21021	150	3786	74	5,55
24 Cr	15683	132	2840	72	5,52
25 Mn	34017	191	5947	98	5,72
26 Fe	47437	225	8126	112	5,84
27 Co	85754	301	14755	146	5,81
28 Ni	101508	329	19502	204	5,21

L'intensité de fluorescence dépend du numéro atomique de l'élément émetteur, elle croît en même temps que lui. Le rapport entre les intensités des raies $K\alpha^*$ et des raies $K\beta_1$ est compris entre les valeurs 5 et 6.

VIII - Limites de détection des éléments

1) Définition

En spectrométrie de rayons X, la limite de détection d'un élément est définie comme étant la concentration capable de fournir un taux de comptage dont la valeur est égale à trois fois celle de la déviation standard (ou écart-type) sur le bruit de fond. (28,29,30)

$$l.d.d. = \frac{3 C}{\frac{N_p - N_f}{N_f} \sqrt{N_f \cdot T}}$$

C = concentration de l'élément analysé en ppm

N_p = intensité de la raie d'analyse en impulsions par seconde

N_f = intensité du fond continu diffusé en impulsions par seconde

T = temps d'analyse (en secondes) commun à la mesure de N_p et N_f

Dans ces conditions pour un temps d'analyse fixé, l'abaissement de la limite de détection est obtenu pour les valeurs les plus élevées :

- du rapport Pic/Fond
- du fond continu N_f pour des rapports Pic/Fond égaux pour une tension appliquée au tube déterminée.

Le matériel dont nous disposons ne comporte pas d'horloge électronique, le temps de comptage correspond au nombre d'impulsions comptées sur la chaîne de référence. Ce taux pouvant être modifié à volonté il est ainsi possible d'augmenter ou de diminuer ce temps de comptage. Etant donné que toute variation de la haute tension ou de l'intensité modifie finalement le nombre de photons émis par la référence, cette même variation modifie la valeur du temps de comptage. Cette inévitable perturbation nous a empêché d'apprécier l'influence des conditions d'excitation sur la limite de détection et nous l'avons regretté.

Il est toutefois possible d'utiliser les conséquences des observations suivantes, dont nous avons constamment vérifié la validité :

- pour une tension donnée, le rapport Pic/Fond ne varie pratiquement pas avec l'intensité ; toutefois le fond continu va augmenter en même temps que l'intensité débitée par le tube.

Ainsi, comme nous l'avons montré précédemment, pour une intensité donnée, le rapport Pic/Fond croît rapidement lorsque la tension diminue et on passe par un maximum pour des tensions de l'ordre de 20kV. L'obtention de la meilleure limite de détection possible requiert la réalisation impérieuse des deux conditions suivantes :

- utilisation d'une forte intensité (30 mA)
- utilisation d'une tension correspondant à la valeur maximum du rapport Pic/Fond.

Ce sont ces impératifs qui nous ont conduits à opérer sous 30 kV - 30 mA.

2) Rôle de la pression de pastillage

Dans des conditions déterminées nous avons pu étudier l'influence de la compression de pastillage sur la limite de détection. Le tableau ci-dessous rassemble les résultats obtenus :

Pression t/cm ²			0,622	1,244	1,866	2,488	3,109
30 kV 30 mA	{	Ti ldd	19,6 ppm	19,7 ppm	19,9 ppm	19,8 ppm	20 ppm
		V ldd	14,5	14,5	14,5	14,5	14,5
30 kV 20 mA	{	Mn ldd	10,1	10,1	10,2	10,2	10,1
		Co ldd	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7

La durée de chaque comptage correspond à 37 seconde pour le titane et le vanadium et 52 seconde pour le manganèse et le cobalt. La valeur de la pression de pastillage est sans influence sur la limite de détection.

3) Influence de la valeur de la pression régnant dans le spectromètre

Notre étude a été limitée aux trois métaux suivants : V, Mn, Co. Compte tenu de l'absorption des photons par le milieu ambiant, on augmentera évidemment et notablement les valeurs des intensités de fluorescence en opérant sous vide.

Pression		1 atm	10 ⁻² Torr
V	$\left\{ \begin{array}{l} N_f \\ (N_p - N_f)/N_f \\ \text{ldd} \end{array} \right.$	737	875
		6,033	16,065
		18,3 ppm	6,3 ppm
Mn	$\left\{ \begin{array}{l} N_f \\ (N_p - N_f)/N_f \\ \text{ldd} \end{array} \right.$	1296	1519
		9,805	15,75
		8,5 ppm	4,9 ppm
Co	$\left\{ \begin{array}{l} N_f \\ (N_p - N_f)/N_f \\ \text{ldd} \end{array} \right.$	2476	2773
		15,128	19,197
		4 ppm	3 ppm

Ces résultats sont obtenus à partir d'échantillons contenant 1000 ppm de métal. Les conditions expérimentales sont celles citées précédemment.

L'examen critique de ces résultats conduit aux conclusions suivantes :

1 - quand on opère à temps de comptage constant, seuls le rapport Pic/Fond et le fond diffusé - lesquels dépendent de l'importance du vide régnant dans le spectromètre - influent sur la limite de détection dans un sens favorable.

2 - cette amélioration est d'autant plus appréciable que le numéro atomique est petit. Le rayonnement (raie $K\alpha^*$) des éléments considérés est en effet d'autant plus absorbé par la matrice cellulose que la longueur d'onde de la raie d'émission est plus grande. Or ce résultat est particulièrement sensible pour les éléments à faible numéro atomique.

4) Influence du détecteur utilisé

Nous avons montré précédemment le rôle joué par le détecteur lors de la mesure du rapport Pic/Fond et du fond diffusé. Les conditions expérimentales étant identiques, nous avons obtenu les résultats suivants en ce qui concerne la limite de détection :

élément détecté	CPFG + CS	CPFG seul
Titane	ldd = 5,3 ppm	ldd = 4,2 ppm
Vanadium	6,9	5,1
Chrome	10,8	7,1
Manganèse	5,5	4,1
Fer	4,6	3,7
Cobalt	3,1	2,6
Nickel	3,0	2,7

Constatons la petitesse de l'amélioration apportée pour l'ensemble des éléments. En conséquence, nous pouvons réaliser la détection soit avec le compteur proportionnel à flux gazeux, soit avec les deux compteurs montés en tandem et couplés électroniquement.

5) Influence du temps de comptage

L'expression de la valeur de la limite de détection varie comme $1/\sqrt{T}$ (T étant le temps de comptage commun à la mesure du pic et du fond). En faisant varier le nombre d'impulsions comptées par la chaîne de référence (ASC) entre 10^3 et 10^5 nous avons pu faire varier le temps de comptage entre les valeurs 1,2 s et 120 s. Les résultats figurent dans le tableau ci-dessous :

A.S.C.	10^3	$3 \cdot 10^3$	10^4	$3 \cdot 10^4$	10^5
T (s)	1,2	3,7	12,3	37,0	123,4
$1/\sqrt{T}$	0,90	0,52	0,28	0,16	0,09
ldd Ti (ppm)	30,5	17,4	9,6	5,5	3
ldd V (ppm)	37,0	22,1	12,0	6,9	3,8
ldd Cr (ppm)	57,4	34,6	18,9	11,0	6,0
ldd Mn (ppm)	30,1	17,3	9,6	5,4	3,0
ldd Fe (ppm)	28,7	16,8	9,2	5,3	2,9
ldd Co (ppm)	17,3	10,2	5,6	3,2	1,7
ldd Ni	17,4	10,1	5,5	3,2	1,7

Les variations de la limite de détection en fonction de $1/\sqrt{T}$ sont représentées sur les figures 25, 26, 27. Observons que la courbe représentative est une droite. Pour un temps de comptage fixé à 1 minute, l'utilisation de ce graphique permet d'obtenir la valeur de la limite de détection :

éléments	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
ldd (ppm)	4	5,5	9	4	4	2,8	2,4

CHAPITRE II

INTENSITES DE FLUORESCENCE DANS LE CAS D'UNE MATRICE LEGERE

L'intensité de fluorescence d'un élément dépend du coefficient d'absorption massique de la matrice dans laquelle il est incorporé. Celle ci absorbe aussi bien le rayonnement primaire que celui de fluorescence. Nous avons étudié dans quelles conditions il est possible d'analyser les métaux de transition (du titane au nickel) dans la matrice de base que constitue la cellulose.(31,32)

I - Absorption par la cellulose des raies K_{α}^* de chaque métal

La figure 28 représente la variation du coefficient d'absorption massique μ de la cellulose en fonction de la longueur d'onde λ . Cette courbe permet de connaître ce coefficient μ d'absorption de la matrice pour les raies d'émission K_{α}^* de chacun des métaux étudiés :

Raie d'émission λ K_{α}^*		μ_{cell} ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$)
Ti	2,750 Å	42,707
V	2,505	33,911
Cr	2,291	24,256
Mn	2,103	18,969
Fe	1,937	14,647
Co	1,791	11,648
Ni	1,659	9,341

Observons que, du nickel au titane, le coefficient μ croît au fur et à mesure que le numéro atomique de l'élément diminue.

II - Intensité de la raie K_{α}^* dans une matrice de cellulose

Les mesures d'intensités ont été effectuées sur des échantillons dont les concentrations s'échelonnent de 100 à 1400 ppm de métal. A de telles concentrations l'intensité est une fonction linéaire de la teneur en métal. Les comptages ont été faits dans les conditions définies au chapitre précédent (tube à anticathode de tungstène utilisé sous 30 kV et 30 mA, comptages de 32 s répétés cinq fois sur le pic,

cinq fois sur le fond à $\pm 1^\circ$).

1) Titane

C (ppm)	$(N_p - N_f)$		$(N_p - N_f)/N_f$	
	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ
100	1137	17	2,94	0,05
200	2283	50	5,79	0,10
400	4513	38	11,39	0,19
600	6727	29	16,13	0,34
800	8806	59	19,83	0,31
1000	10768	36	23,30	0,49
1200	12790	35	26,70	0,51
1400	15722	41	31,13	0,45

Nous avons établi dans le domaine des faibles concentrations c'est à dire dans un domaine où la relation entre l'intensité et la teneur en métal est linéaire, l'expression des droites de régression du type $Y = aX + b$ pour les différentes valeurs de $(N_p - N_f)$ et de $(N_p - N_f)/N_f$. Nous avons obtenu les résultats suivants :

	$(N_p - N_f) = f(C)$	$(N_p - N_f)/N_f = f(C)$
a	10,9	0,021
b	79	2,193
r	0,9991	0,9957
signification contre zéro	$< 0,001$	$< 0,001$

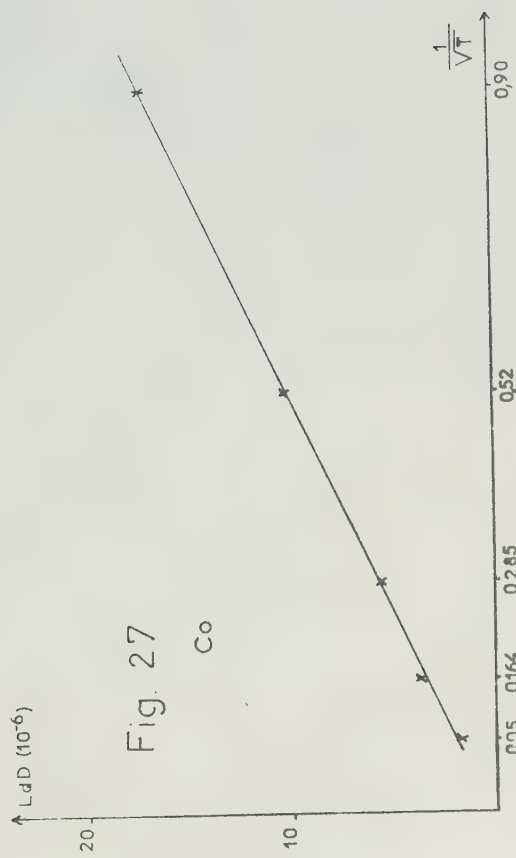
La droite $(N_p - N_f) = f(C)$ est représentée sur la figure 29. Notons qu'il est possible à partir de la relation $(N_p - N_f) = 10,9C + 79$ d'obtenir la valeur limite de la limite de détection. La déviation standard étant par définition $\sigma_F = \sqrt{N_f/T_f}$, l'intensité minimum susceptible d'être détectée est $3\sigma_F = 3\sqrt{N_f/T_f}$.

Si m représente la pente (en impulsions par seconde et par ppm d'élément analysé), la limite de détection est définie par :

$$l_{dd} = (3/m) \sqrt{N_f/T_f} \quad \text{et on obtient } l_{dd} = 2,4 \text{ ppm.}$$

Fig. 27

Co



Ni

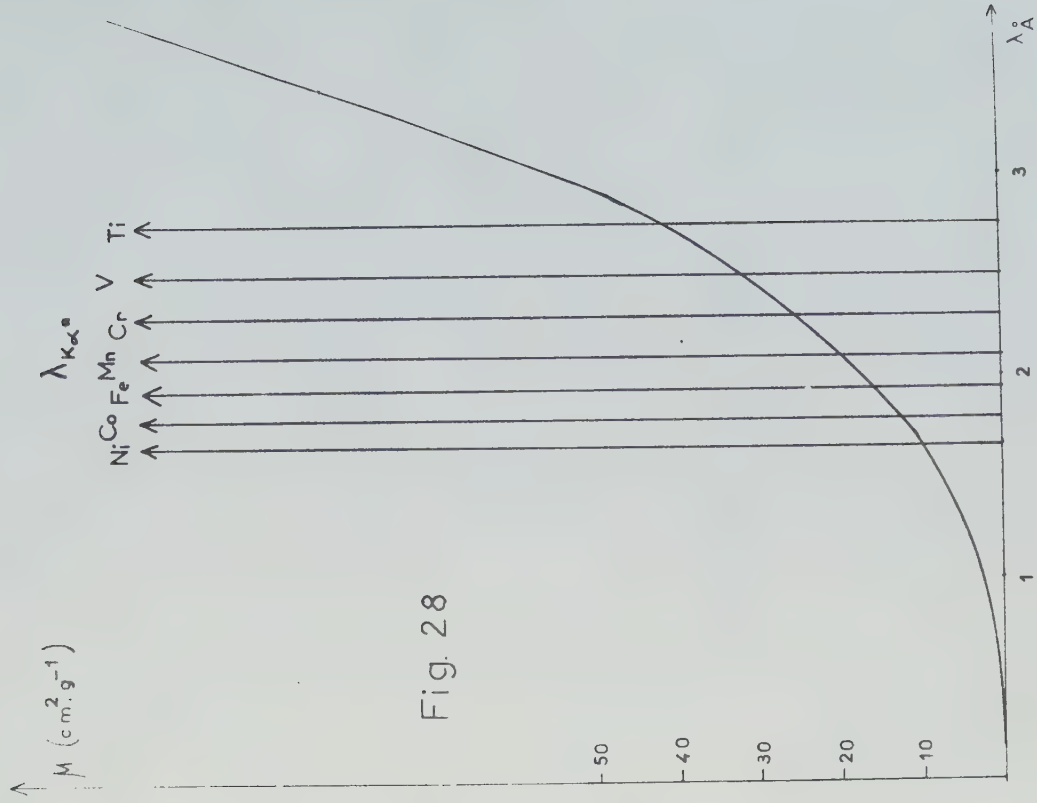
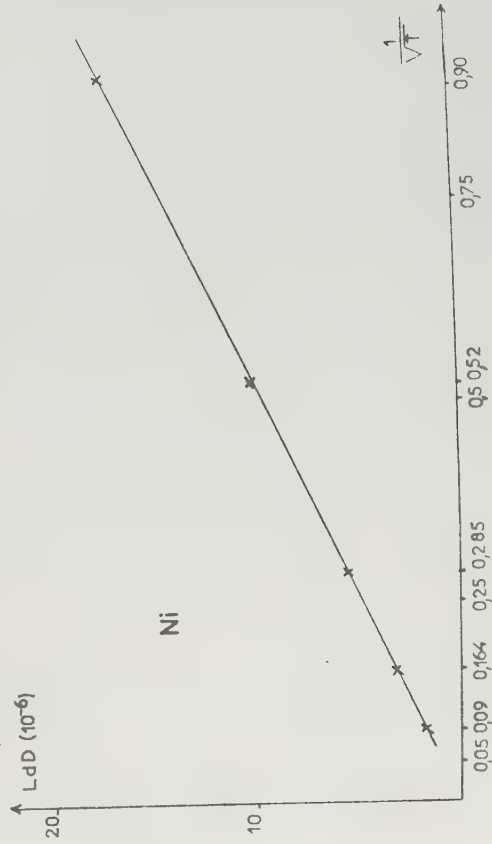
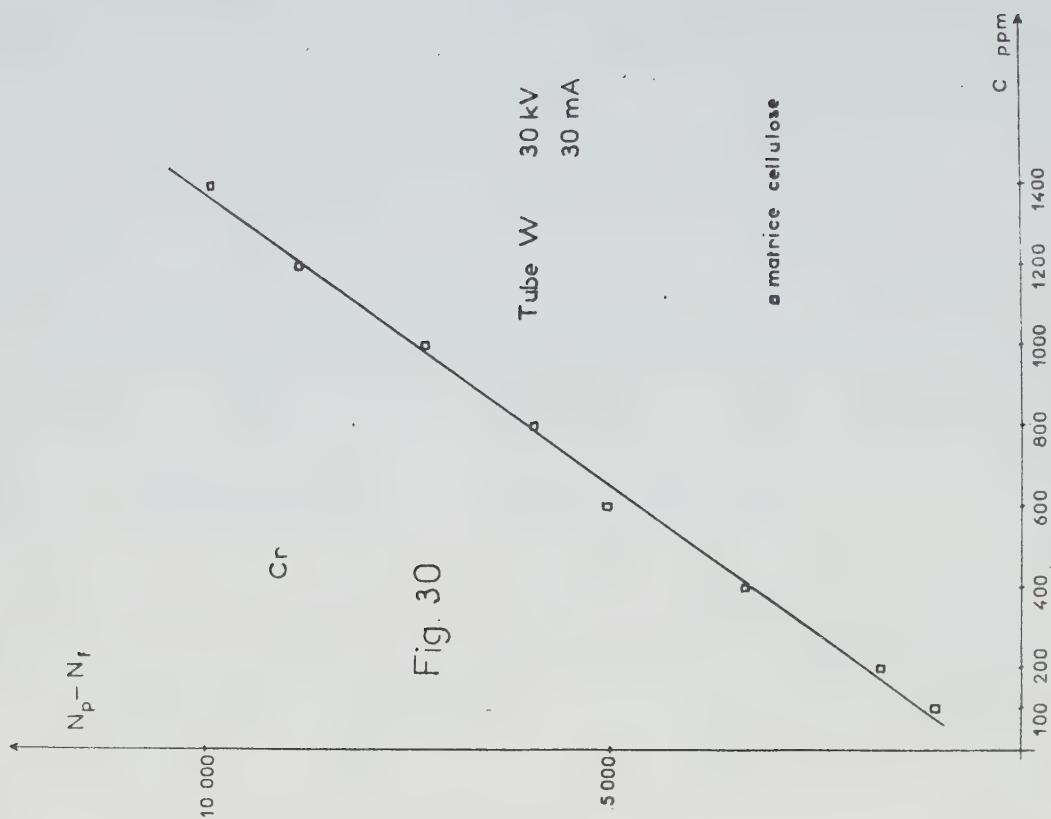
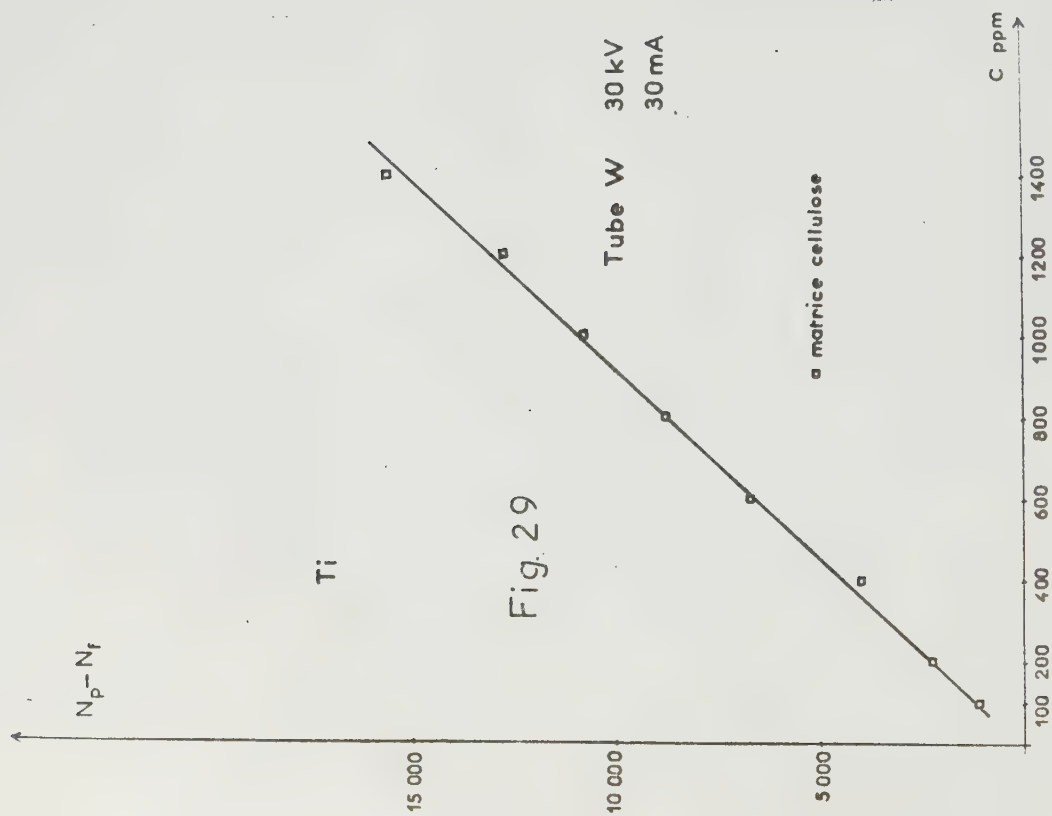


Fig. 28



2) Chrome

Les conditions expérimentales sont les mêmes que précédemment.
Les résultats obtenus figurent dans le tableau suivant :

C (ppm)	$(N_p - N_f)$		$(N_p - N_f)/N_f$	
	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ
100	1044	21	1,20	0,03
200	1722	29	1,97	0,05
400	3379	25	3,98	0,04
600	5063	19	5,94	0,06
800	5957	29	6,89	0,09
1000	7292	43	8,48	0,13
1200	8868	24	10,25	0,15
1400	9954	23	11,45	0,15

Les coefficients des droites de régression sont :

	$(N_p - N_f) = f(C)$	$(N_p - N_f)/N_f = f(C)$
a	6,9	0,008
b	516	0,641
r	0,9979	0,9972
signification contre zéro	$< 0,001$	$< 0,001$

A partir de la relation $(N_p - N_f) = 6,9 C + 516$, nous calculons la valeur $ldd = (3/m)\sqrt{N_f/T_f} = 9,9$ ppm

3) Fer

Les résultats obtenus figurent dans le tableau suivant :

C (ppm)	$(N_p - N_f) = f(C)$		$(N_p - N_f)/N_f = f(C)$	
	x		x	
100	2819	21	1,83	0,02
200	4721	46	3,01	0,03
400	9573	62	6,29	0,08
600	14471	32	9,37	0,08

800	45816	166	14,37	0,09
1000	55024	213	17,03	0,11
1200	65068	152	20,00	0,11
1400	74593	84	22,74	0,14

Les coefficients des droites de régression sont :

	$(N_p - N_f) = f(C)$	$(N_p - N_f)/N_f = f(C)$
a	21,5	0,013
b	993	0,859
r	0,9968	0,9948
signification contre zéro	< 0,001	< 0,001

La limite de détection a été déterminée à partir des résultats précédents :

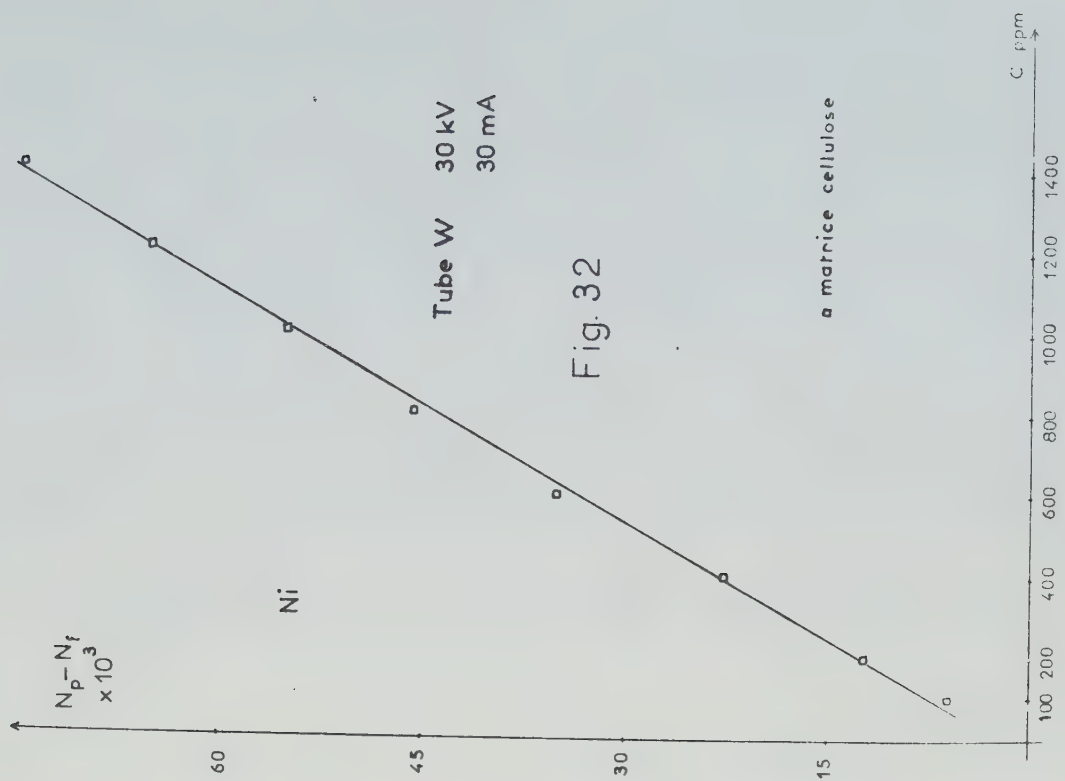
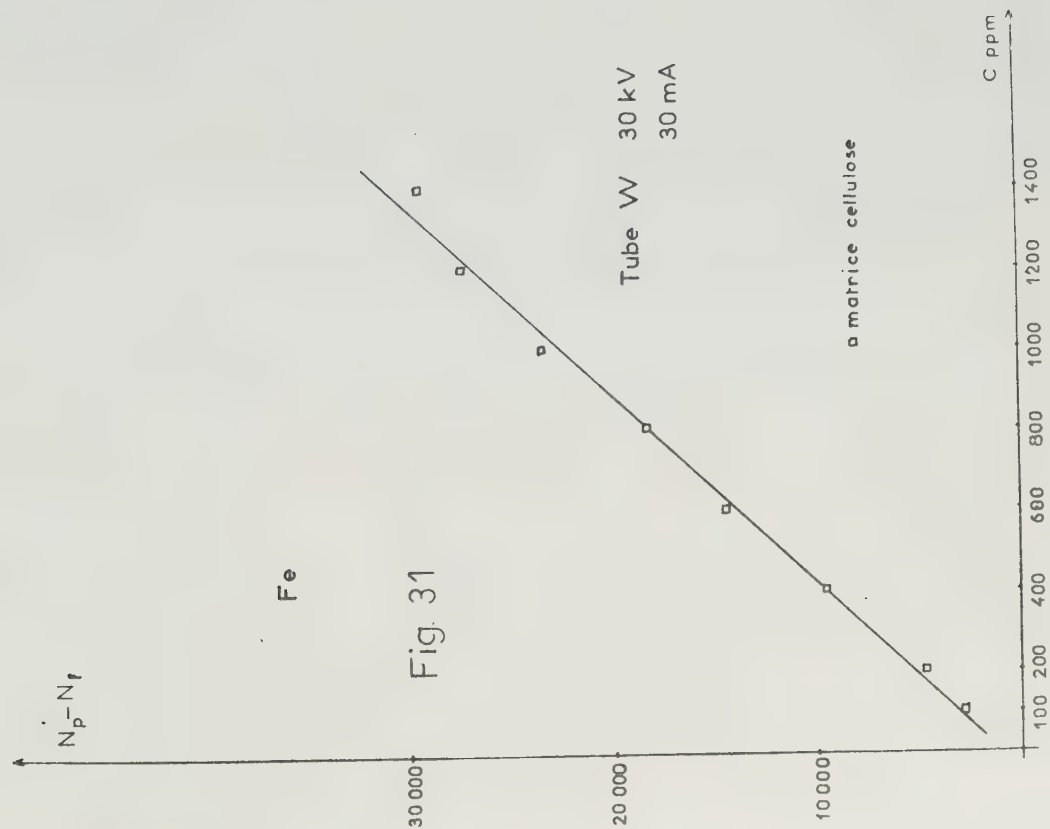
$$l_{dd} = (3/m) \sqrt{N_f/T_f} = 4,4 \text{ ppm}$$

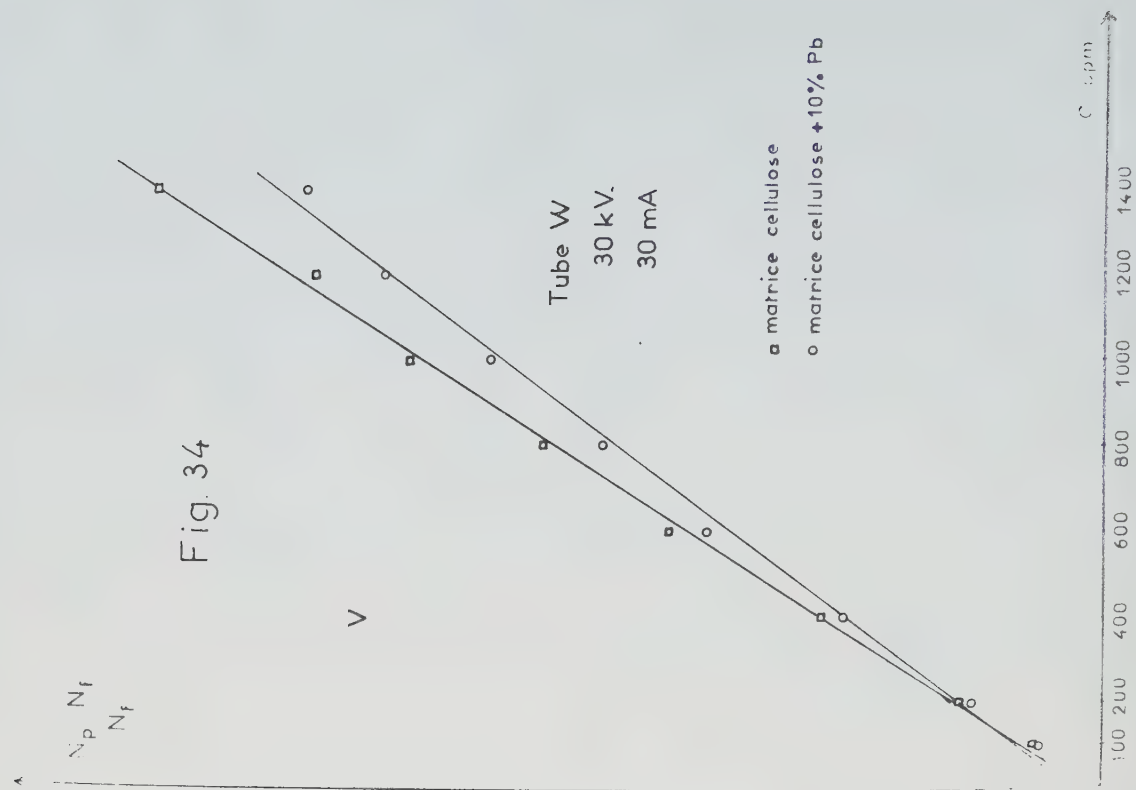
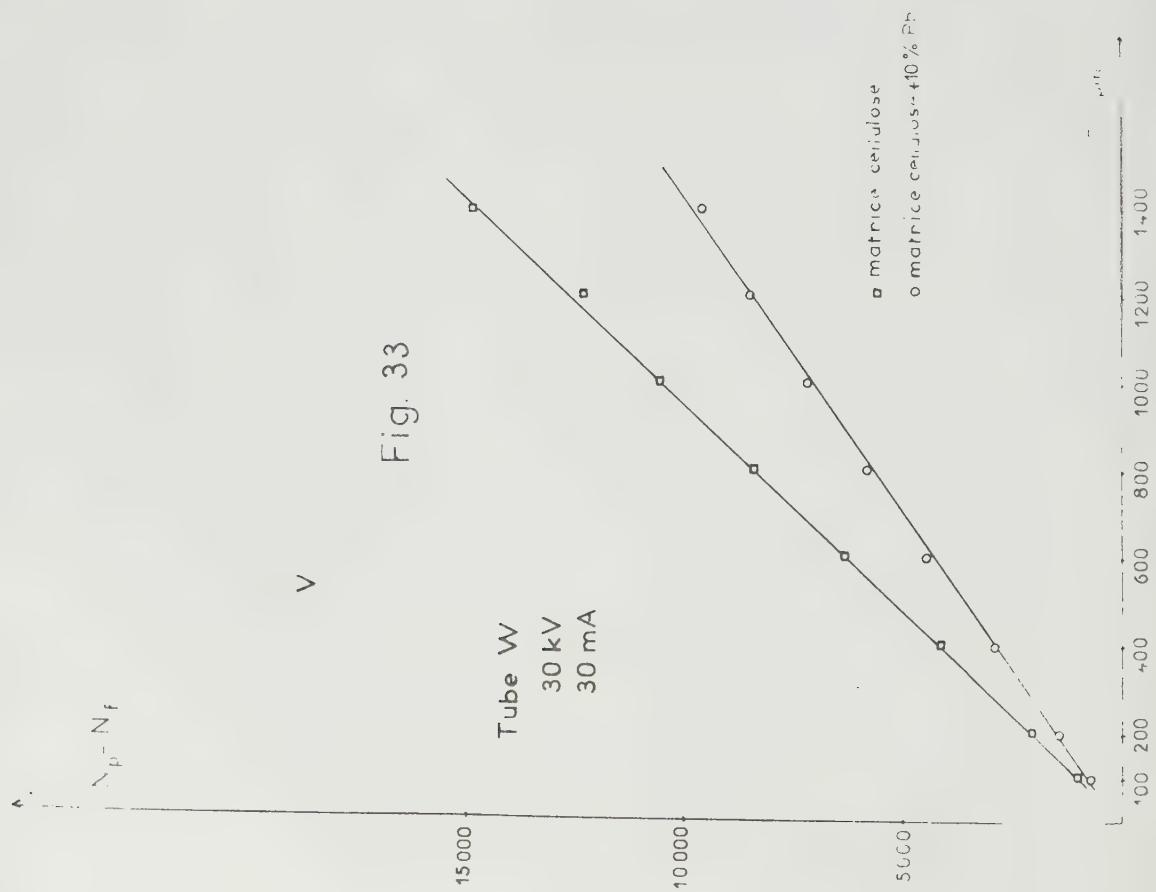
4) Nickel

C (ppm)	$(N_p - N_f)$		$(N_p - N_f)/N_f$	
	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ
100	6183	25	2,04	0,01
200	12474	43	4,15	0,02
400	22739	91	7,33	0,04
600	35094	132	11,23	0,07
800	45816	166	14,37	0,09
1000	55024	213	17,03	0,11
1200	65068	152	20,00	0,11
1400	74593	84	22,74	0,14

Nous indiquons les résultats relatifs aux droites de régression :

	$(N_p - N_f) = f(C)$	$(N_p - N_f)/N_f = f(C)$
a	52,7	0,016
b	2085	0,966
r	0,9991	0,9981
signification contre zéro	< 0,001	< 0,001





La relation $(N_p - N_f) = 52,7 C + 2085$ est représentée par la figure 32. La limite de détection correspond à $ldd = (3/m) \sqrt{N_f/T_f} = 2,6$ ppm.

On retiendra de ce qui précède que le dosage des quatre éléments (Ti, Cr, Fe, Ni) dans la cellulose conduit à des résultats satisfaisants. Dans chaque cas, le coefficient de corrélation est très voisin de 1 ce qui permet de vérifier la caractère linéaire de l'intensité en fonction de la concentration.

CHAPITRE III

INFLUENCE DE LA MATRICE SUR LES INTENSITES DE FLUORESCENCE X

Nous avons soumis à l'analyse des échantillons renfermant les métaux suivants : vanadium, manganèse et cobalt.

I - Cas d'une matrice de cellulose contenant 10 % de plomb

Les échantillons étudiés renferment les trois métaux cités plus haut. Ils sont mélangés à la cellulose.

- 1 - Une première série correspond à des échantillons dans lesquels les concentrations des trois métaux sont identiques.
- 2 - Une seconde série a été obtenue en incorporant aux échantillons de la première 10 % de plomb (de façon à alourdir la matrice). L'absorption du rayonnement varie d'une série à l'autre.

Raie d'émission	Matrice cellulose	Matrice cellulose + 10% Pb
K α * V, $\lambda = 2,505 \text{ \AA}$	$\mu = 33,911 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$	$\mu = 105,52 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$
K α * Mn, $\lambda = 2,103$	$\mu = 18,969$	$\mu = 67,072$
K α * Co, $\lambda = 1,791$	$\mu = 11,648$	$\mu = 45,483$

1) Intensité de fluorescence du vanadium dans les matrices de cellulose et cellulose + Pb

Les conditions opératoires sont celles décrites précédemment.

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

C (ppm)	Matrice cellulose		Matrice cellulose + 10% Pb	
	$(N_p - N_f)$	$(N_p - N_f)/N_f$	$(N_p - N_f)$	$(N_p - N_f)/N_f$
100	1015	1,645	705	1,516
200	2064	3,356	1425	3,065
400	4137	6,464	2921	5,998
600	6372	9,925	4462	9,125
800	8390	12,908	5800	11,531
1000	10557	15,995	7161	14,152
1200	12325	18,205	8511	16,591
1400	14911	21,928	9619	18,392

L'équation de la droite de régression $N_p - N_f = f(C)$ a été établie dans chaque cas à partir de ces valeurs.

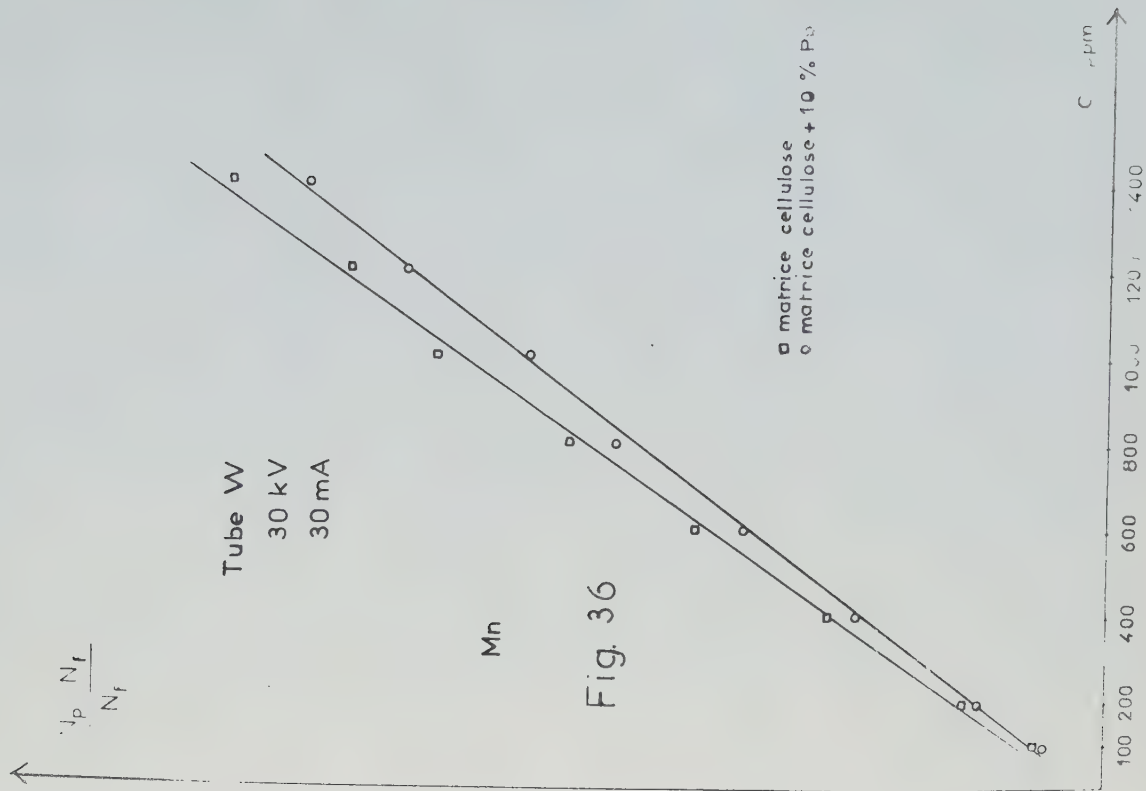
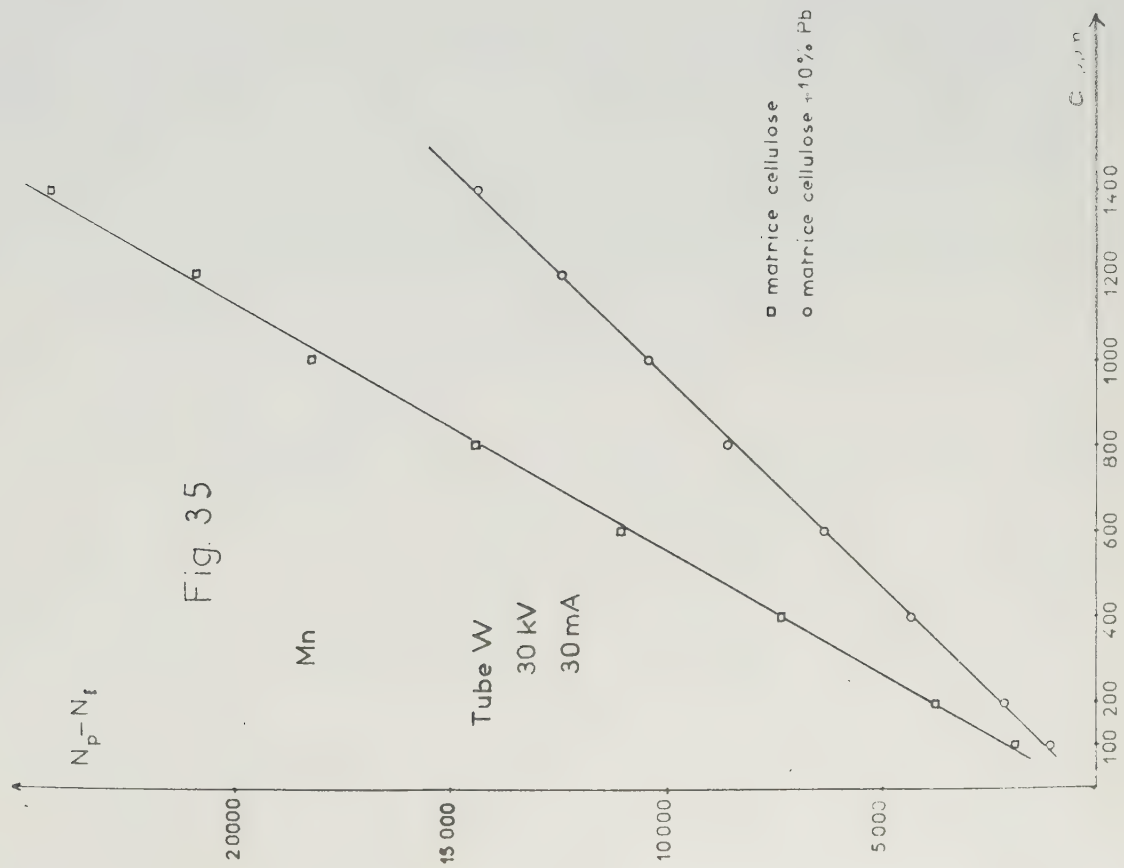
	Matrice cellulose		Matrice cellulose + 10% Pb	
	$N_p - N_f = f(C)$	$(N_p - N_f)/N_f = f(C)$	$N_p - N_f = f(C)$	$(N_p - N_f)/N_f = f(C)$
a	10,6	0,015	6,9	0,013
b	- 46	0,335	129	0,641
r	0,9996	0,9991	0,9991	0,9976
s. contre				
zéro	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
ldd	1,9 ppm		5,0 ppm	

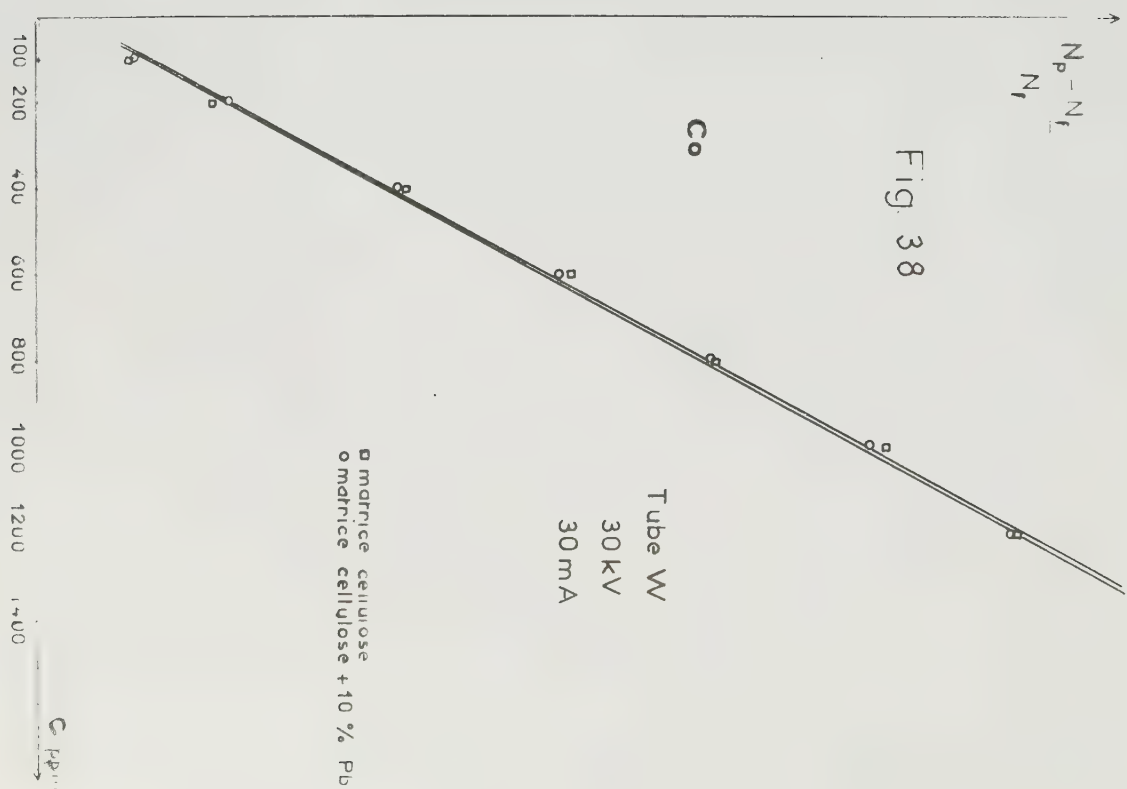
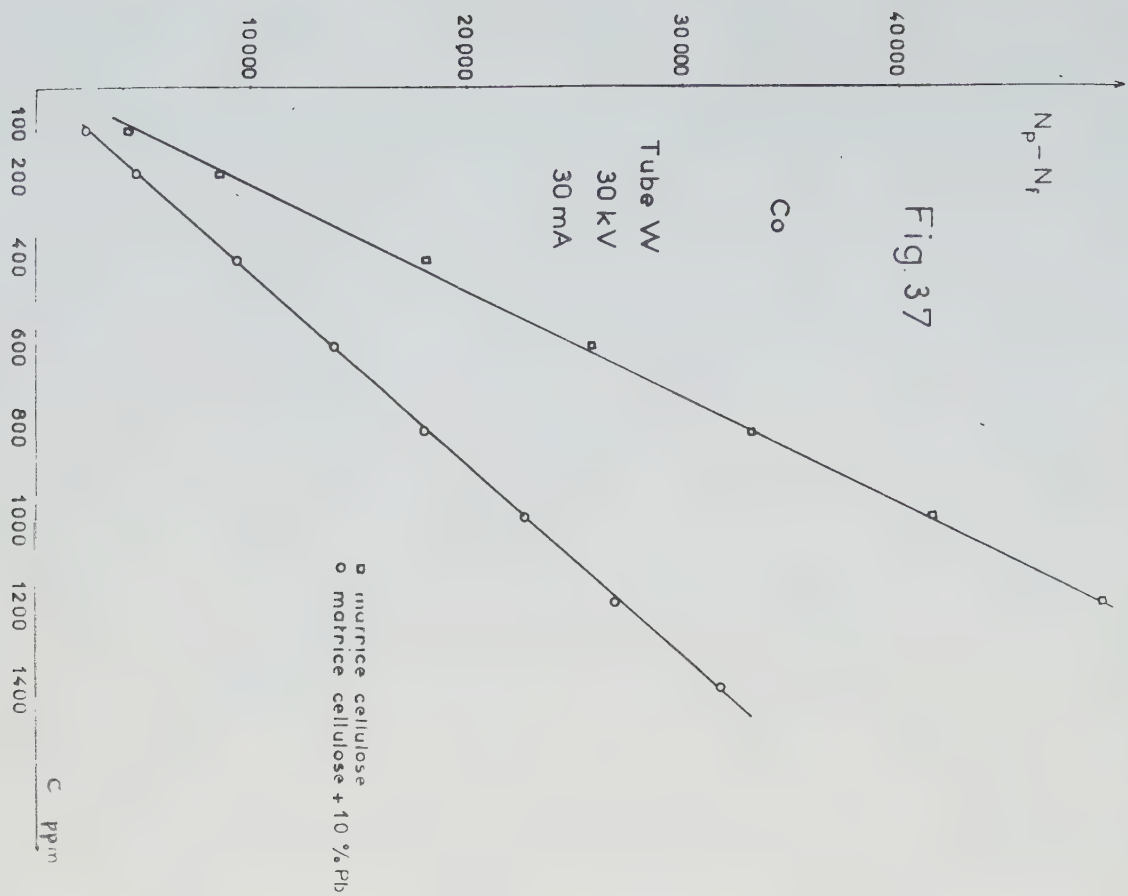
Les figures 33 et 34 représentent les variations de $N_p - N_f$ et $(N_p - N_f)/N_f$ en fonction de la concentration. Le rapport Pic/Fond est moins sensible que le pic lui-même à la nature de la matrice. Observons qu'en ce qui concerne le rapport Pic/Fond les pentes sont assez voisines : 0,015 et 0,013.

La diminution de la pente de la droite - coïncidant avec une forte absorption du rayonnement par la matrice - est bien vérifiée. Constatons aussi que l'accroissement de l'absorption par la matrice du rayonnement de fluorescence altère la sensibilité de la détection.

2) Intensité de fluorescence du manganèse dans la matrice cellulose et dans la matrice cellulose + Pb

Les mesures ont fourni les résultats suivants :





C (ppm)	Matrice cellulose		Matrice cellulose + 10% Pb	
	$(N_p - N_f)$	$(N_p - N_f)/N_f$	$(N_p - N_f)$	$(N_p - N_f)/N_f$
100	1904	1,715	1060	1,456
200	3771	3,391	2164	3,006
400	7373	6,508	4306	5,843
600	11093	9,578	6302	8,459
800	14388	12,468	8562	11,416
1000	18215	15,555	10399	13,384
1200	20915	17,546	12394	16,223
1400	24294	20,296	14356	18,476

Les paramètres des droites de régression figurent ci-dessous :

	Matrice cellulose		Matrice cellulose + 10% Pb	
	$(N_p - N_f)=f(C)$	$(N_p - N_f)/N_f=f(C)$	$(N_p - N_f)=f(C)$	$(N_p - N_f)/N_f=f(C)$
a	17,3	0,014	10,2	0,013
b	434	0,693	157	0,449
r	0,9994	0,9984	0,9997	0,9990
s. contre				
zéro	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
ldd	3,6 ppm		3,7 ppm	

Les droites de régression sont représentées sur les figures 35 et 36. Comme précédemment, le rapport Pic/Fond varie peu en fonction de la nature de la matrice ; les pentes sont très voisines (0,014 et 0,013). Seules les ordonnées à l'origine (correspondant au bruit de fond N_f) diffèrent (0,693 et 0,449)

3) Intensité de fluorescence du cobalt dans la matrice cellulose et dans la matrice cellulose + plomb

Chaque échantillon contient 10 % de plomb dans la cellulose et la concentration en chacun des trois métaux est identique dans chaque pastille. Les résultats obtenus sont les suivants :

C (ppm)	Matrice cellulose		Matrice cellulose + 10% Pb	
	$(N_p - N_f)$	$(N_p - N_f)/N_f$	$(N_p - N_f)$	$(N_p - N_f)/N_f$
100	4399	2,144	2398	2,186
200	8634	4,071	4797	4,381
400	18141	8,561	9348	8,324
600	25836	12,320	13805	12,025
800	33185	15,609	18034	15,573
1000	41668	19,544	22689	19,098
1200	49524	22,593	26841	22,518
1400	56901	25,888	31823	26,042

Caractéristiques des droites de régression :

	Matrice cellulose		Matrice cellulose + 10% Pb	
	$(N_p - N_f)=f(C)$	$(N_p - N_f)/N_f=f(C)$	$(N_p - N_f)=f(C)$	$(N_p - N_f)/N_f=f(C)$
a	40,3	0,018	22,4	0,018
b	1040	0,802	270	0,797
r	0,9995	0,9986	0,9999	0,9995
s. contre				
zéro	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
ldd	2,4 ppm		2,2 ppm	

Nous avons représenté les droites de régression sur les figures 37 et 38. La relation $N_p - N_f = f(C)$ est très influencée par la nature de la matrice. Dans le cas présent la pente devient deux fois plus faible (de 40,3 elle passe à 22,4) quand la matrice s'alourdit. Le rapport Pic/Fond par contre est indépendant - dans ce même cas - de l'augmentation d'absorption du rayonnement par la matrice (les pentes sont identiques et égales à 0,018 ; quant aux ordonnées à l'origine, elles sont très voisines : 0,802 et 0,797).

II - Cas d'une matrice de cellulose contenant 20 % de plomb

Notre étude a porté uniquement sur le cobalt. Nous disposons de deux séries d'échantillons : la première contenant la seule cellulose, la seconde, cellulose "chargée" de plomb (20 %). Les résultats sont indiqués dans le tableau suivant :

C (ppm)	Matrice cellulose		Matrice cellulose + 20% Pb	
	$(N_p - N_f)$	$(N_p - N_f)/N_f$	$(N_p - N_f)$	$(N_p - N_f)/N_f$
200	11406	4,184	3377	3,219
400	22363	8,044	7618	7,248
600	33324	11,701	10183	9,553
800	44382	15,278	13413	12,339
1000	53997	17,612	17230	15,384

Caractéristiques des droites de régression (figure 39) :

	Matrice de cellulose		Matrice cellulose + 20% Pb	
	$N_p - N_f = f(C)$	$(N_p - N_f)/N_f = f(C)$	$N_p - N_f = f(C)$	$(N_p - N_f)/N_f = f(C)$
a	53,6	0,017	16,75	0,015
b	934	1,137	314	0,722
r	0,9997	0,9964	0,9973	0,9963
s. contre				
zéro	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
ldd		1,7 ppm		3,2 ppm
$\mu(1,791\text{\AA})$		13,85 cm ² g ⁻¹		74,34 cm ² g ⁻¹

L'augmentation du coefficient d'absorption de la matrice se fait plus sentir sur la droite $(N_p - N_f) = f(C)$ (la pente passe de 53,6 à 16,75). Le rapport Pic/Fond, quant à lui, est nettement moins influencé : les pentes des droites de régression sont assez voisines (0,017 et 0,015). C'est à dire que ce rapport ne variera pas dans de grandes proportions lorsqu'on modifie l'absorption du rayonnement par la matrice.

CHAPITRE IV

UTILISATION DU RAYONNEMENT CARACTERISTIQUE DE L'ANTICATHODE DE TUNGSTENE
DIFFUSE PAR L'ECHANTILLON EN VUE DE LA CORRECTION DES EFFETS DE MATRICE

Dans le but de corriger les effets de matrice, un certain nombre d'auteurs utilisent les radiations du spectre de freinage et les radiations caractéristiques diffusées par l'échantillon. En ce qui concerne l'effet Compton, cette méthode est justifiée par le fait que l'intensité I_C d'une raie primaire diffusée étant inversement proportionnelle au coefficient d'absorption massique de l'échantillon analysé pour la longueur d'onde diffusée ; nous sommes en droit de considérer que le rapport I_A/I_C (dans lequel I_A représente l'intensité de fluorescence d'un élément A) est pratiquement indépendant de la nature de la matrice pour une concentration déterminée de cet élément.

De même, il est légitime d'admettre qu'il est possible d'atténuer les effets de matrice en utilisant les radiations diffusées Rayleigh, à condition que le coefficient σ_{coh} varie peu avec la composition globale de la matrice.

Les radiations caractéristiques du tube tungstène diffusées utilisées sont la raie $W L\alpha$ Rayleigh et la composante correspondante Compton. (28, 31, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39)

I - Utilisation du rapport Intensité de fluorescence/Intensité diffusée
pour l'analyse du vanadium

Les échantillons sont dilués dans des matrices à base de cellulose : pure pour la première, additionnée de plomb (10 %) pour la seconde.

L'intensité de la raie d'émission du vanadium $K\alpha^*$ varie avec la matrice. La valeur du coefficient d'absorption massique de chaque matrice pour cette même raie d'émission est :

$$\begin{aligned}\mu &= 33,94 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1} \text{ pour la matrice cellulose} \\ \mu &= 185,94 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1} \text{ pour la matrice cellulose + 10 \% Pb}\end{aligned}$$

Les résultats relatifs à chaque série d'échantillons ont été rassemblés dans les tableaux suivants :

Matrice cellulose :

C (ppm)	$N_p - N_f$	W L α R	W L α C	V K α /W _R	V K α /W _C
100	1015	23788	16383	0,0427	0,0620
200	2064	23527	16185	0,0877	0,1275
400	4137	23350	15936	0,1772	0,2596
600	6372	22842	15579	0,2790	0,4090
800	8390	22641	15324	0,3706	0,5475
1000	10557	22282	15104	0,4738	0,6990
1200	12325	22079	14838	0,5582	0,8306
1400	14911	21781	14621	0,6846	1,0198

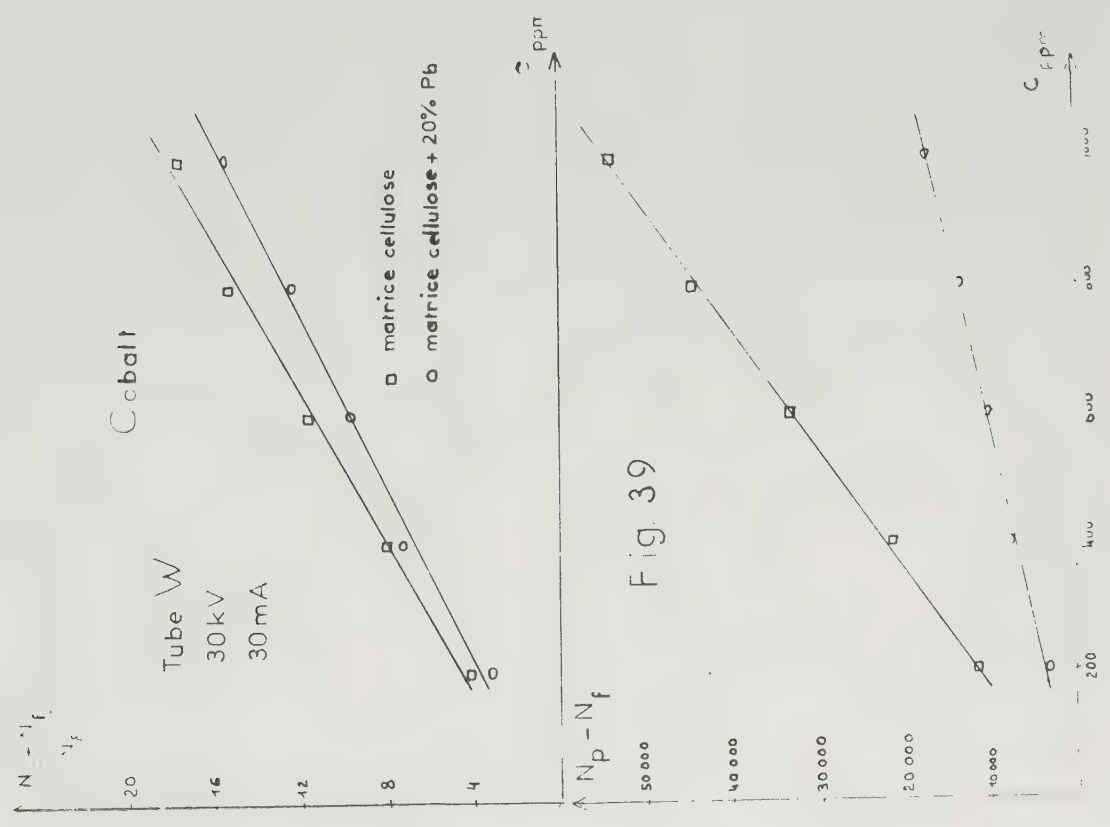
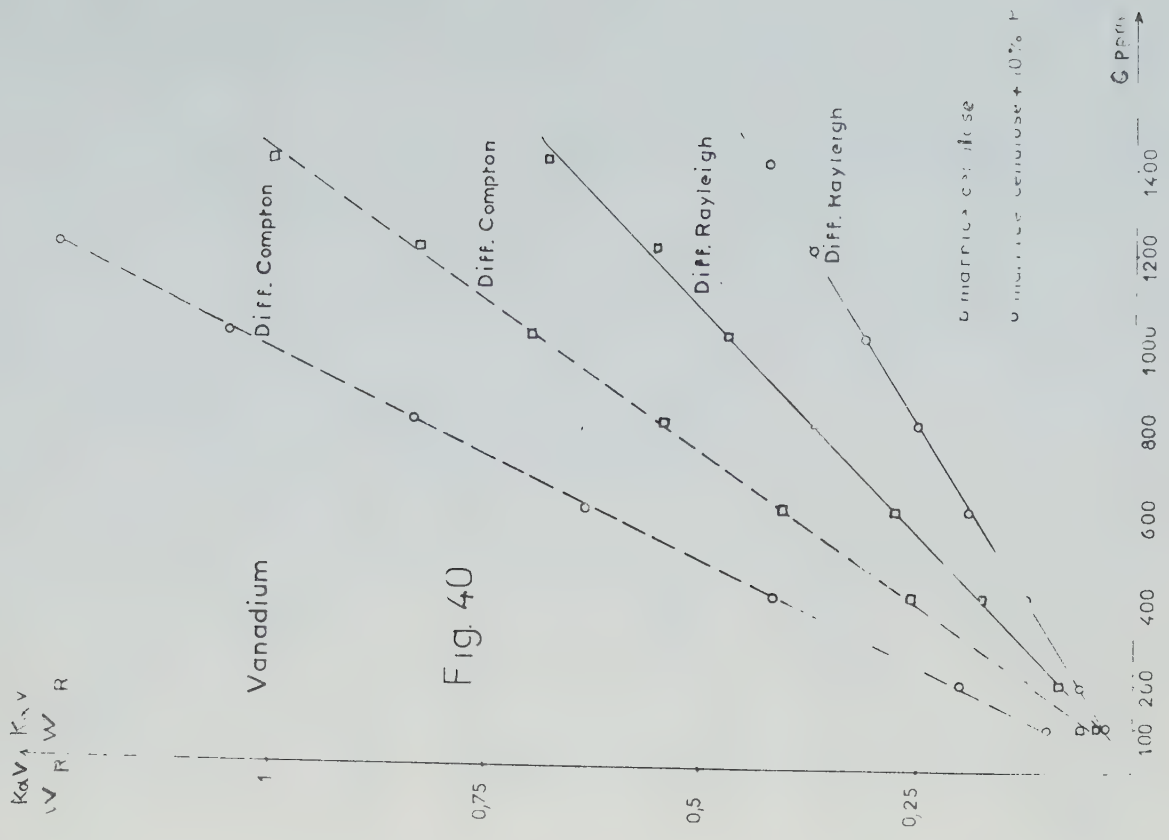
Matrice cellulose + 10 % Pb :

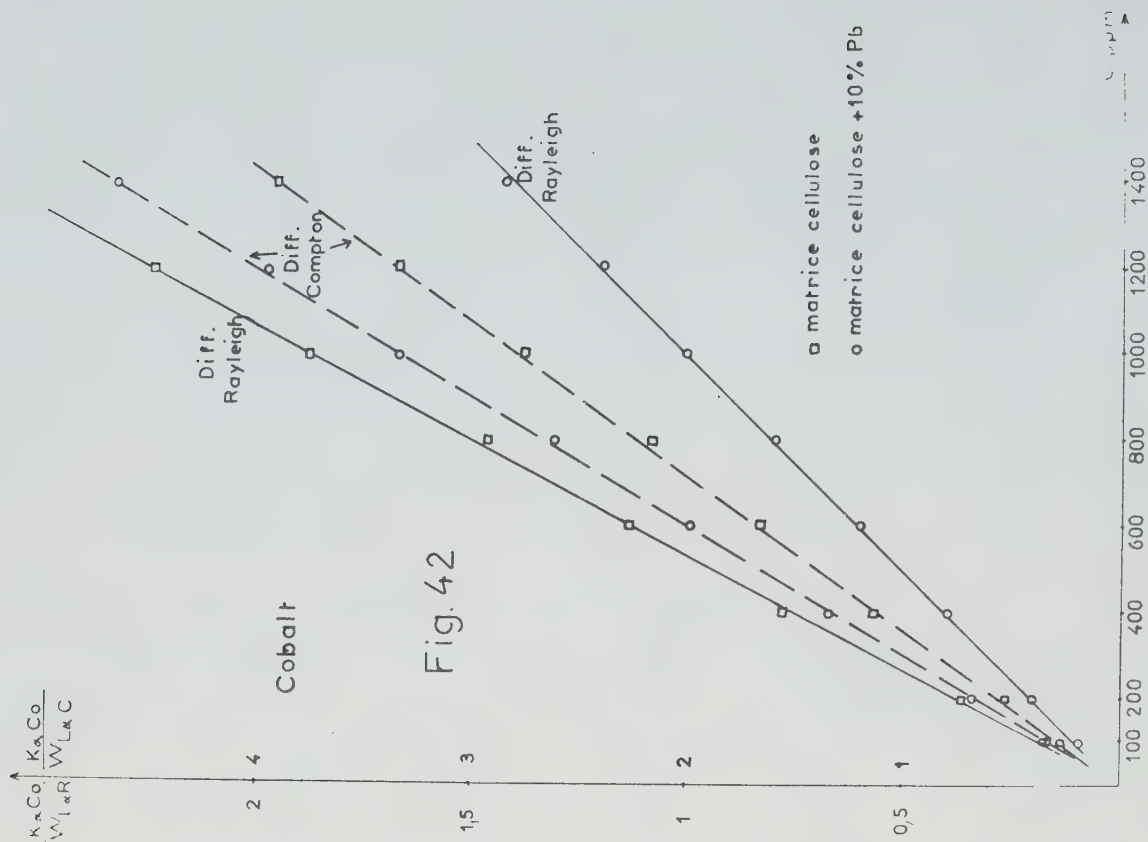
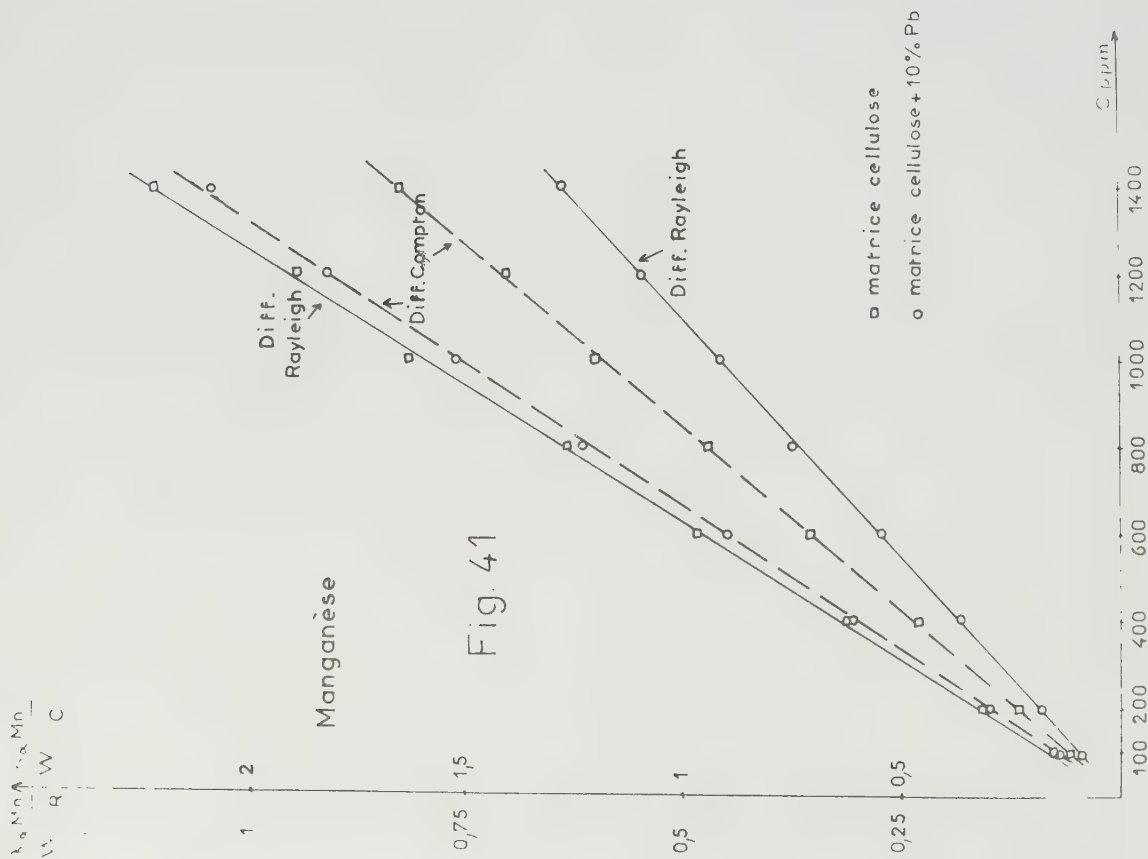
C (ppm)	$N_p - N_f$	W L α R	W L α C	V K α /W _R	V K α /W _R
100	705	23497	7063	0,0300	0,0998
200	1425	23299	7029	0,0612	0,2027
400	2921	23381	6985	0,1249	0,4182
600	4462	23102	6999	0,1931	0,6375
800	5800	22872	6937	0,2536	0,8361
1000	7161	22734	6806	0,3150	1,0522
1200	8511	22612	6790	0,3764	1,2535
1400	9619	22414	6809	0,4292	1,4127

Caractéristiques des droites de régression :

	Matrice cellulose		Matrice cellulose + 10 % Pb	
	V K α /W _R	V K α /W _C	V K α /W _R	V K α /W _C
a	0,000486	0,000726	0,000310	0,001027
b	- 0,0125	- 0,0229	0,002050	0,007350
r	0,9993	0,9992	0,9998	0,9994
s. contre zéro	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001

Les droites de régression sont représentées sur la figure 40. Il résulte de l'examen des résultats obtenus, que dans le cas considéré, ni la diffusion Rayleigh, ni la diffusion Compton ne corrigent la différence d'absorption de la matrice. La correction de cet





effet n'est possible que si les droites de régression présentent les mêmes caractéristiques quelle que soit la matrice.

II - Utilisation du rapport Intensité de fluorescence/Intensité diffusée pour l'analyse du manganèse

La raie $K\alpha^*$ d'émission du manganèse correspond à $\lambda = 2,103 \text{ \AA}$. Pour cette longueur d'onde, le coefficient d'absorption dans chaque cas est tel que :

$$\mu = 18,97 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1} \text{ pour la matrice cellulose}$$

$$\mu = 67,47 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1} \text{ pour la matrice cellulose + 10 \% Pb}$$

Matrice cellulose :

C (ppm)	$N_p - N_f$	W L α R	W L α C	MnK α /W _R	MnK α /W _C
100	1904	23788	16383	0,0800	0,1162
200	3771	23527	16185	0,1603	0,2330
400	7373	23350	15936	0,3158	0,4627
600	11053	22842	15579	0,4839	0,7095
800	14388	22641	15324	0,6355	0,9389
1000	18215	22282	15104	0,8175	1,2060
1200	20915	22079	14838	0,9473	1,4096
1400	24294	21781	14621	1,1154	1,6616

Matrice cellulose + 10 % Pb :

C (ppm)	$N_p - N_f$	W L α R	W L α C	MnK α /W _R	MnK α /W _C
100	1060	23497	7063	0,0451	0,1501
200	2164	23299	7629	0,0929	0,3079
400	4306	23381	6985	0,1842	0,6165
600	6302	23102	6999	0,2728	0,9004
800	8562	22872	6937	0,3743	1,2343
1000	10394	22734	6806	0,4574	1,5279
1200	12394	22612	6790	0,5481	1,8253
1400	14356	22414	6809	0,6405	2,1084

Caractéristiques des droites de régression :

	Matrice cellulose		Matrice cellulose + 10 % Pb	
	MnK α /W _R	MnK α /W _C	MnK α /W _R	MnK α /W _C
a	0,000797	0,00119	0,000457	0,001513
b	0,001315	0,005872	0,001300	0,005838
r	0,9997	0,9998	0,9999	0,9999
s. contre				
zéro	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001

La figure 41 représente les droites de régression. Notons que dans le cas considéré les résultats correspondant à la diffusion Compton sont supérieurs à ceux relatifs à la diffusion Rayleigh. Les pentes des droites de régression associées à la raie diffusée Compton sont assez voisines : 0,00119 et 0,00153.

III - Utilisation du rapport Intensité de fluorescence/Intensité diffusée pour l'analyse du Cobalt

La raie K α * d'émission du cobalt correspond à $\lambda = 1,791 \text{ \AA}$. Pour cette longueur d'onde le coefficient d'absorption massique de chaque matrice est tel que :

$$\mu = 17,65 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1} \text{ pour la cellulose}$$

$$\mu = 48,48 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1} \text{ pour la cellulose + 10 \% Pb}$$

Matrice cellulose :

C (ppm)	N _p - N _f	W L α R	W L α C	CoK α /W _R	CoK α /W _C
100	4359	23788	16383	0,1832	0,2661
200	8634	23527	16185	0,3670	0,5335
400	18141	23350	15936	0,7769	1,1384
600	25836	22842	15579	1,1311	1,6584
800	33185	22641	15324	1,4657	2,1656
1000	41668	22282	15104	1,8700	2,7587
1200	49524	22079	14838	2,2430	3,3376
1400	56901	21781	14621	2,6124	3,8917

Matrice cellulose + 10 % Pb :

C (ppm)	$N_p - N_f$	W L α R	W L α C	CoK α /W _R	CoK α /W _C
100	2398	23497	7063	0,1021	0,3395
200	4797	23299	7029	0,2059	0,6825
400	9348	23381	6985	0,3998	1,3383
600	13805	23102	6999	0,5976	1,9724
800	18034	22872	6937	0,7885	2,5997
1000	22689	22734	6806	0,9980	3,3337
1200	26841	22612	6790	1,1870	3,9530
1400	31823	22414	6809	1,4198	4,6737

Les caractéristiques des droites de régression sont les suivantes :
(figure 42)

	Matrice cellulose		Matrice cellulose + 10 % Pb	
	CoK α /W _R	CoK α /W _C	CoK α /W _R	CoK α /W _C
a	0,001863	0,002780	0,001001	0,003311
b	0,003917	- 0,012427	- 0,000875	0,002513
r	0,9998	0,9998	0,9998	0,9998
s. contre				
zéro	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001

La correction - pour le cobalt - de l'effet de matrice par la diffusion Compton conduit à de meilleurs résultats que ceux obtenus dans les deux cas précédents (vanadium et manganèse). La diffusion Rayleigh n'apporte, quant à elle, aucune correction de l'effet de matrice. (40)

IV - Interprétation des résultats

C'est pour le cobalt que la correction de l'effet de matrice par diffusion du rayonnement W L α est la meilleure. Ce résultat s'explique simplement par le fait que les échantillons irradiés contiennent à la fois : vanadium, manganèse et cobalt. Procédons à l'examen de la figure 43 qui précise la position des raies d'émission des différents métaux étudiés ainsi que leurs discontinuités d'absorption. Nous constatons que les longueurs d'onde des raies K α émises et les discontinuités d'absorption se déplacent vers les courtes longueurs d'onde au fur et à mesure que le numéro atomique de l'élément croît.

En utilisant le rayonnement diffusé pour corriger l'effet de matrice dans le cas du vanadium nous sommes gênés par la présence du manganèse et du cobalt présents dans l'échantillon. En effet, entre la raie d'émission du vanadium et le spectre diffusé existent les discontinuités d'absorption du manganèse et du cobalt lesquelles perturbent l'absorption par la matrice du rayonnement diffusé.

Il en est de même pour le manganèse. La présence du cobalt introduit en effet une discontinuité d'absorption entre la raie d'émission du manganèse et les raies diffusées considérées.

Il résulte de ce qui précède que l'hypothèse selon laquelle le rayonnement diffusé subirait la même absorption que le rayonnement de fluorescence n'est valable qu'en première approximation et dans certains cas très particuliers.

Etant donné que la matrice absorbe à la fois le rayonnement primaire et le rayonnement secondaire, le rapport Intensité de fluorescence/Intensité diffusée ne restera identique à lui-même que si les deux conditions suivantes sont réalisées :

1 - l'absorption du rayonnement primaire utile du tube à rayons X par la matrice doit être sensiblement identique à celle de l'absorption de la raie diffusée $W L\alpha$.

2 - la matrice doit absorber le rayonnement de fluorescence de la même manière que la raie $W L\alpha$ diffusée. Cette condition n'est satisfaite que si d'une part la raie $K\alpha^*$ d'émission de l'élément analysé et la raie $W L\alpha$ sont suffisamment voisines et que si d'autre part le coefficient d'absorption massique de la matrice ne présente aucune variation importante dans le domaine de longueur d'onde correspondant.

En conclusion cette discussion permet de concevoir les raisons pour lesquelles la correction de l'effet de matrice par l'utilisation du rayonnement diffusé n'a pas conduit aux résultats espérés. En ce qui concerne le vanadium, la présence des discontinuités d'absorption du cobalt et du manganèse perturbent la correction de l'effet de matrice par diffusion. Il en est de même à propos du manganèse qui a sa raie d'émission $K\alpha^*$ ^{peu} absorbée par le cobalt. Quant au cobalt, bien qu'aucune discontinuité ne sépare sa raie d'émission de la raie diffusée, la correction de l'effet de matrice n'est pas obtenue. Il existe donc d'autres processus altérant les phénomènes déjà considérés. C'est le but de l'étude suivante, étude dans laquelle l'échantillon considéré ne contient aucun élément "perturbateur".

Remarque : Si les éléments "perturbateurs" sont présents en faible quantité (quelques ppm), leur présence ne perturbe pas la correction par diffusion.

V - Utilisation du rayonnement diffusé pour corriger l'effet de matrice dans des échantillons ne contenant que du cobalt

Les échantillons analysés contiennent uniquement du cobalt dans une matrice légère (cellulose) et dans une matrice "alourdie" (cellulose + 20 % Pb). Les résultats figurent dans le tableau suivant :

Matrice cellulose :

C (ppm)	$N_p - N_f$	W L α R	W L α C	CoK α /W _R	CoK α /W _C
200	11406	29219	20311	0,390	0,962
400	22363	28960	20063	0,772	1,115
600	33324	28715	20007	1,161	1,666
800	44382	28624	19819	1,652	2,239
1000	53997	28417	19665	1,900	2,746

Matrice cellulose + 20 % Pb :

C (ppm)	$N_p - N_f$	W L α R	W L α C	CoK α /W _R	CoK α /W _C
200	3377	24789	4844	0,136	0,697
400	7618	24668	4876	0,306	1,562
600	10183	24543	4873	0,415	2,090
800	13413	24637	4873	0,589	2,976
1000	17230	24727	4889	0,687	3,524

Caractéristiques des droites de régression :

	Matrice cellulose		Matrice cellulose + 20 % Pb	
	CoK α /W _R	CoK α /W _C	CoK α /W _R	CoK α /W _C
a	0,00195	0,00275	0,00070	0,00353
b	0,005	0,018	0,0007	0,049
r	0,9964	0,9998	0,9972	0,9967
s. contre				
zéro	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001

Dans ce cas, la correction par diffusion Compton est meilleure que par diffusion Rayleigh (figure 44) . Les échantillons analysés ne contenant que du cobalt, il n'est donc pas possible d'admettre que ce sont uniquement les éléments "perturbateurs" qui gênent la correction de l'effet de matrice.

VI - Relation entre l'intensité des raies diffusées Compton et Rayleigh et le coefficient d'absorption massique de la matrice

Dans la première partie de ce travail nous avons vérifié qu'entre l'intensité de la raie primaire $W L_{\alpha}$ diffusée et l'inverse du coefficient d'absorption massique de l'échantillon diffusant pour la longueur d'onde $\lambda_{WL_{\alpha}}$ existait une relation linéaire.

Nous avons essayé de démontrer cette hypothèse en partant de deux séries d'échantillons ; la première contient 200 ppm de cobalt et la teneur en plomb varie entre 0 et 20 % ; la deuxième comporte 600 ppm de cobalt et la teneur en plomb varie entre 0 et 20 %. Dans le tableau II nous avons exprimé les intensités diffusées en fonction de l'inverse du coefficient d'absorption massique de l'échantillon. Les figures 45 et 46 représentent les variations de ces intensités en fonction de $1/\mu$. Nous constatons d'abord que, en ce qui concerne la diffusion Rayleigh, il existe une relation linéaire entre l'intensité diffusée et $1/\mu$. Il n'en est pas rigoureusement de même pour la diffusion Compton.

Nous pouvons interpréter ces résultats de la manière suivante. Le plomb ajouté à la cellulose, afin d'alourdir la matrice, présente des discontinuités d'absorption L près de $1 \text{ \AA}$, c'est à dire dans la région du spectre continu. Au fur et à mesure que la teneur en plomb augmente dans la matrice, l'absorption du spectre primaire devient de plus en plus importante, c'est à dire que le rayonnement diffusé diminue de plus en plus. La non linéarité dans la relation Intensité diffusée = $f(1/\mu)$ peut provenir du fait que nous avons fait varier la teneur en plomb dans de très grandes proportions.

Nous avons déterminé les équations des courbes $I_D = f(1/\mu)$ par la méthode des moindres carrés.

Pour la diffusion Rayleigh :

1) échantillon contenant 200 ppm de cobalt

$$a = 41368$$

$$b = 28360$$

$$r = 0,9946$$

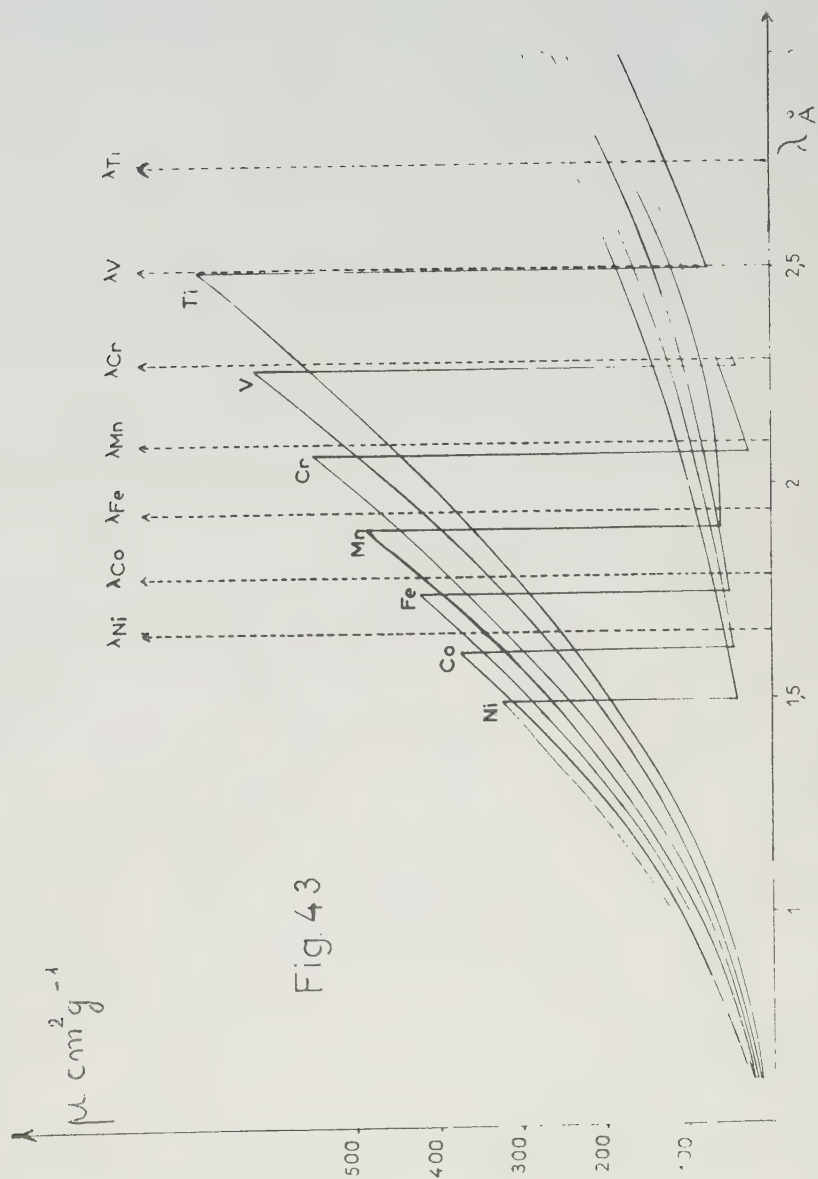


Fig. 43

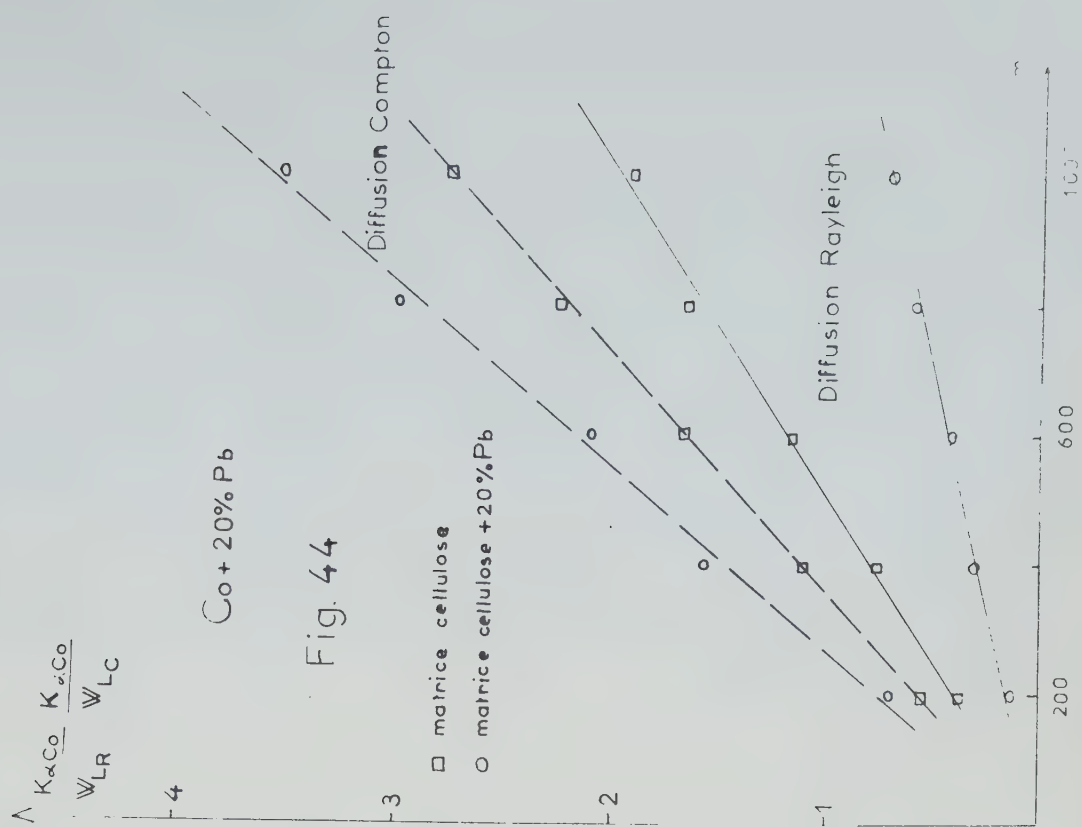


Fig. 44

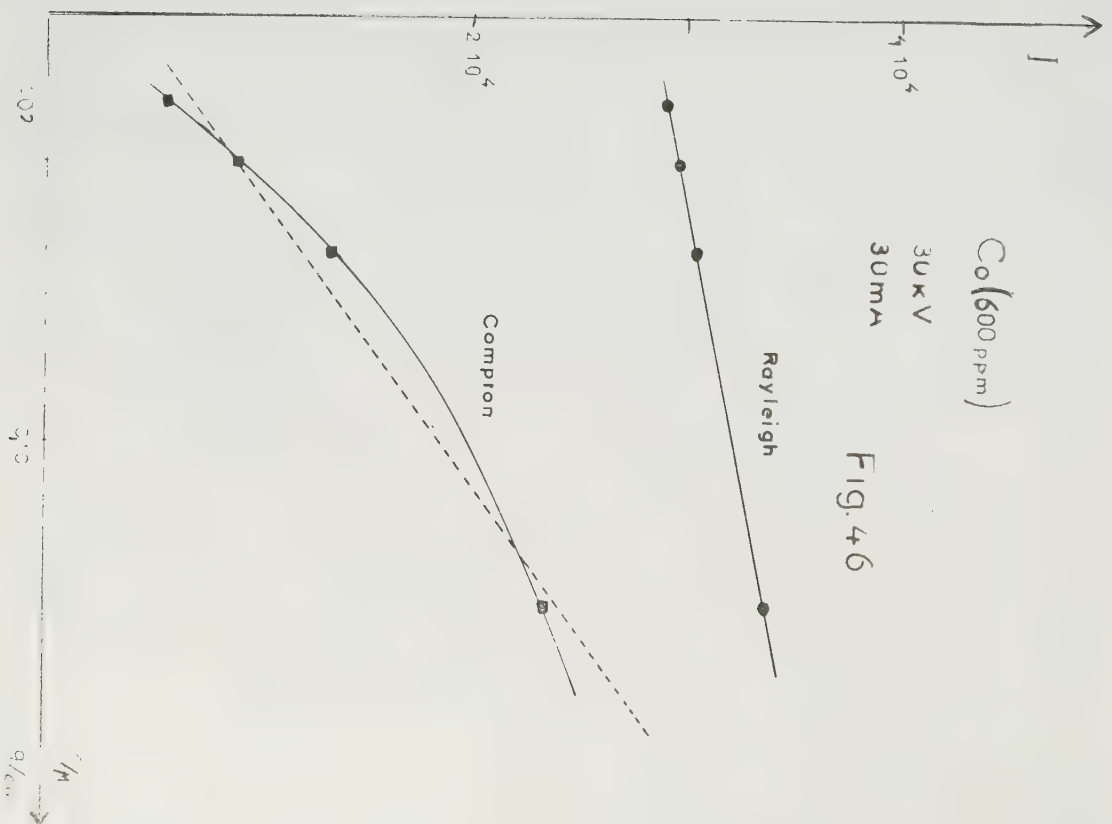
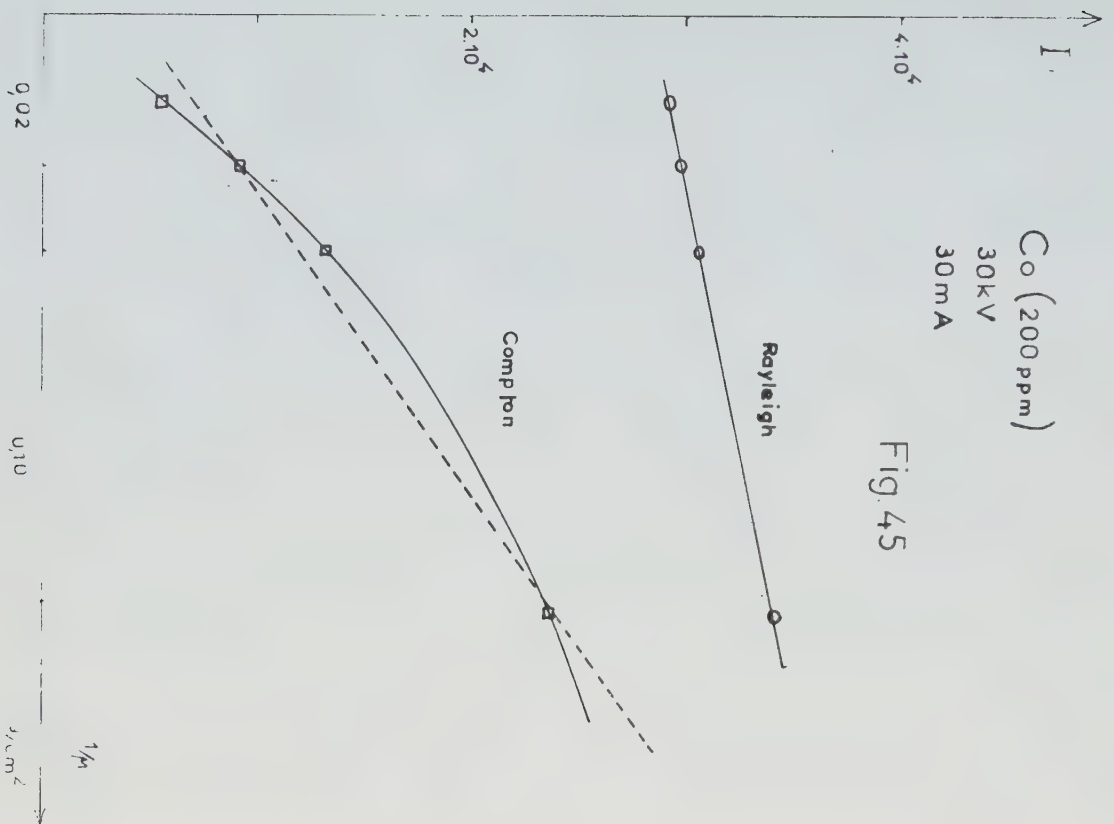


TABLEAU II

Série Co 200 ppm

C (% Pb)	$\mu_{\text{cm}^2 \text{g}^{-1}}$ (1,481 Å)	$\mu^{-1} \text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$	W L $\times$ R	W L $\times$ C
0	7,169	0,1395	34186	23729
5	18,064	0,0554	30597	13342
10	28,952	0,0345	29694	9197
20	50,749	0,0197	29267	5661

Série Co 600 ppm

C (% Pb)	$\mu_{\text{cm}^2 \text{g}^{-1}}$ (1,481 Å)	$\mu^{-1} \text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$	W L $\times$ R	W L $\times$ C
0	7,307	0,1369	33658	23344
5	18,202	0,0549	30445	13423
10	29,097	0,0344	29590	9047
20	50,887	0,0197	28955	5656

2) échantillon contenant 600 ppm de cobalt

$$a = 40090$$

$$b = 28197$$

$$r = 0,9998$$

Pour la diffusion Compton :

1) échantillon contenant 200 ppm de cobalt

$$a = 143433$$

$$b = 4050$$

$$r = 0,9860$$

2) échantillon contenant 600 ppm de cobalt

$$a = 145717$$

$$b = 3910$$

$$r = 0,9912$$

VII - Etude du rapport Intensité de fluorescence/Intensité diffusée pour la correction de l'effet de matrice dans le cas où celle-ci contient du plomb

Les échantillons analysés contiennent 200 ppm de cobalt dans la première série, 600 ppm de cobalt dans la deuxième, pour des teneurs variables en plomb (dans les deux cas).

Nous avons mesuré successivement :

- l'intensité de la raie de fluorescence $\text{CoK}\alpha^*$
- l'intensité de la raie diffusée cohérente $W L\alpha^*$ (Rayleigh)
- l'intensité de la raie diffusée incohérente $W L\alpha^*$ (Compton)

Les résultats sont exprimés dans le tableau III.

Les variations des deux rapports $\text{CoK}\alpha/W_R$ et $\text{CoK}\alpha/W_C$ sont assez importantes. Il n'est donc pas possible de corriger l'effet de matrice dû au plomb. Nous pouvons interpréter ce résultat par la présence de ce dernier. En effet, les discontinuités d'absorption L du plomb sont situées dans la région du spectre continu :

$$\text{Pb } L_I \quad \lambda = 0,782 \text{ \AA}$$

$$\text{Pb } L_{II} \quad \lambda = 0,815 \text{ \AA}$$

$$\text{Pb } L_{III} \quad \lambda = 0,950 \text{ \AA}$$

La tension du tube à rayons X étant de 30 kV, la valeur de λ_0 est :

$$\lambda_0 = 12,4/30 = 0,41 \text{ \AA}$$

TABEAU III

C (% Pb)	CoK α N _p	N _f	(N _p - N _f)	(N _p - N _f)/N _f	W L α R	W L α C
série Co 200 ppm						
0	16757	3200	13557	4,237	34186	23729
5	10485	1893	8592	4,539	30597	13342
10	7773	1517	6256	4,124	29694	9197
20	5172	1226	3946	3,219	29267	5661
série Co 600 ppm						
0	42756	3331	39425	11,836	33658	23344
5	27963	2005	25958	12,947	30445	13423
10	20675	1578	19097	12,102	29590	9047
20	13345	1273	12072	9,483	28955	5656

C (% Pb)	CoK α /W _R	CoK α /W _C	ldd (ppm)
série Co 200 ppm			
0	0,397	0,571	2,5
5	0,281	0,644	3,0
10	0,211	0,680	3,7
20	0,135	0,697	5,3
série Co 600 ppm			
0	1,171	1,689	2,6
5	0,853	1,934	3,1
10	0,645	2,111	3,7
20	0,417	2,134	5,3

Ainsi, nous constatons qu'une partie importante du spectre continu qui se trouve avant $1 \text{ \AA}$ est absorbée par le plomb. Cette partie du fond continu ne contribue donc pas à l'excitation de la raie $K\alpha^*$ du Co.

D'autre part, les radiations Pb $L\alpha$ émises sont absorbées par le cobalt dont l'intensité se trouve ainsi renforcée. Mais la raie d'émission $CoK\alpha^*$ est à son tour fortement absorbée par le plomb (le coefficient d'absorption massique de ce dernier pour la longueur d'onde de la raie $CoK\alpha^*$ est $350 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$). Nous sommes en présence de trois phénomènes agissant en sens inverse. L'impossibilité de déterminer l'effet global de ces phénomènes ne nous permet pas de corriger l'effet de matrice en utilisant les radiations diffusées cohérentes et incohérentes.

VIII - Calcul de l'effet de matrice au moyen d'une longueur d'onde dite "équivalente" (41, 42, 43, 44, 45)

Nous avons vu dans la première partie de ce travail que dans le cas de deux matrices M1 et M2 donnant respectivement des intensités I_{A1} et I_{A2} (A étant l'élément analysé) nous avons la relation :

$$\frac{I_{A1}}{I_{A2}} = \frac{\mu_{M2}(\lambda_e) + \mu_{M2}(\lambda_f)}{\mu_{M1}(\lambda_e) + \mu_{M1}(\lambda_f)}$$

La détermination de λ_e est très différente selon les auteurs. La raie $L\alpha^*$ du tungstène ($\lambda = 1,481 \text{ \AA}$) se trouvant à une longueur d'onde légèrement inférieure à celle de la discontinuité d'absorption K du cobalt et présentant une intensité suffisamment importante a été choisie comme correspondant le mieux à λ_e . (40)

Il est important de rappeler qu'il s'agit d'une approximation et que la longueur d'onde équivalente ne correspond à aucune réalité physique. Elle permet d'éviter l'intégration du spectre primaire entre λ_o et λ_A .

Nous avons envisagé le cas de quatre matrices différentes :

- matrice 1 : 0 % Pb
- matrice 2 : 5 % Pb
- matrice 3 : 10 % Pb
- matrice 4 : 20 % Pb

pour deux séries d'échantillons. La première comporte 200 ppm de cobalt, la seconde en comporte 600 ppm. Dans le tableau suivant, nous avons

indiqué les valeurs des intensités de fluorescence dans chaque cas :

Matrice	($\lambda_{Co} = 1,791 \text{ \AA}$)	($\lambda_e = 1,481 \text{ \AA}$)	$I_{Co}(200)$ ppm	$I_{Co}(600)$ ppm
M1	11,648 $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$	7,101 $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$	13557	39425
M2	28,566	17,996	8592	25958
M3	45,483	28,891	6256	19097
M4	79,318	50,681	3946	12072

A partir de ce tableau, nous pouvons comparer les rapports des intensités théoriques prévues et des intensités expérimentales :

Rapport des intensités théoriques	Rapport des intensités expérimentales	
	série 200 ppm Co	série 600 ppm Co
$I_1/I_2 = 2,48$	1,58	1,52
$I_1/I_3 = 3,97$	2,17	2,06
$I_1/I_4 = 6,93$	3,44	3,27
$I_2/I_3 = 1,60$	1,37	1,36
$I_2/I_4 = 2,79$	2,18	2,15
$I_3/I_4 = 1,75$	1,59	1,58

Rappelons que les rapports théoriques sont calculés à partir de la relation :

$$\frac{I_m}{I_n} = \frac{\mu_n(\lambda_e) + \mu_n(\lambda_f)}{\mu_m(\lambda_e) + \mu_m(\lambda_f)}$$

Nous constatons qu'il n'y a pas concordance entre les valeurs prévues et les valeurs expérimentales. Ceci provient du fait que pour chaque matrice, la longueur d'onde équivalente diffère. Pour des matrices de composition chimique voisine, il est possible d'utiliser cette longueur d'onde équivalente (dans ce cas particulier, de nombreux auteurs obtiennent des résultats concordants). Dans le présent travail, la composition chimique de chaque matrice varie dans de grandes proportions. Ainsi, il n'est plus possible de remplacer le spectre primaire exciteur par une radiation monochromatique de longueur d'onde λ_e .

CONCLUSION

Le but du présent travail était d'étudier les possibilités d'analyse - par spectrométrie de fluorescence X - de différents métaux de transition Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni présents dans diverses matrices pulvérulentes. Nous avons donc procédé à une étude systématique des facteurs susceptibles d'influencer les résultats analytiques.

1) Dans un premier stade, nous avons étudié les conditions d'excitation relatives à chaque métal : en particulier nous avons précisé les valeurs optimales de la tension et de l'intensité susceptibles de réaliser le meilleur rapport Pic/Fond en vue d'opérer dans les meilleures conditions de sensibilité.

2) Nous avons, ensuite, procédé à l'étude de l'influence de la pression de pastillage sur l'intensité de fluorescence et sur le rayonnement diffusé. Les résultats obtenus nous ont permis d'établir que cette influence pouvait être considérée comme étant négligeable. Précisons qu'une bonne cohésion des particules n'est acquise que pour une pression de pastillage correspondant à 2 T/cm^2 .

3) Les rendements des détecteurs correspondant aux différents métaux analysés sont très voisins. Nous avons recherché celui qui était le plus approprié à nos mesures. C'est le compteur proportionnel à flux gazeux qui nous a donné le meilleur résultat en ce qui concerne les valeurs des rapports Pic/Fond. D'autre part c'est le couplage électronique compteur proportionnel à flux gazeux et compteur à scintillations qui améliore le plus nettement l'intensité brute des pics.

4) De l'ensemble des différents facteurs qui influencent la limite de détection : conditions d'excitation, vide dans le spectromètre, nature du détecteur utilisé..., c'est le temps de comptage qui apporte l'amélioration la plus nette à la valeur de cette limite de détection.

5) Etant donné que la nature de la matrice influence l'intensité de fluorescence, nous avons fait intervenir successivement

une matrice légère (cellulose) et une matrice alourdie par du plomb.

Nous avons procédé à l'étude comparée des effets de matrice sur des échantillons ne renfermant que les trois éléments suivants : vanadium, manganèse et cobalt.

Nous avons ainsi constaté que le rapport Pic/Fond ne dépend que très faiblement de la nature de la matrice, mais que les intensités sont nettement affaiblies par une matrice lourde.

6) Quelle que soit la matrice utilisée l'intensité de fluorescence est fonction linéaire de la concentration de l'élément considéré à condition que celle-ci soit comprise dans l'intervalle 0 à 1500 ppm.

7) Si on utilise le rayonnement diffusé par l'échantillon (pour un tube à anticathode de tungstène) la radiation diffusée Compton de la raie $W\text{L}\alpha$ apporte une amélioration supérieure à celle obtenue à l'aide de la radiation Rayleigh : l'effet est particulièrement net avec le cobalt. La présence dans la matrice d'éléments de transition autres que celui analysé empêche la correction de l'effet perturbateur de la matrice. Ceux-ci introduisent, en effet, une discontinuité d'absorption entre la raie de fluorescence détectée et la raie diffusée considérée ainsi qu'une absorption supplémentaire de la radiation de fluorescence.

Dans les échantillons exempts d'éléments perturbateurs, la correction à l'aide des rayonnements diffusés n'est pas possible. L'interprétation de cette impossibilité relève des trois considérations :

a) les radiations de courte longueur d'onde appartenant au spectre continu du tube sont absorbées par la matrice Pb, laquelle émet ses radiations caractéristiques L. Ainsi une partie du fond continu n'apporte aucune contribution à l'excitation de la raie $K\alpha$ du cobalt.

b) les radiations L du plomb sont en revanche absorbées par le cobalt dont l'intensité se trouve ainsi exaltée.

c) la raie d'émission $\text{Co } K\alpha$ est fortement absorbée par le plomb.

Il résulte de ces considérations qu'il est impossible de déterminer l'effet global de ces phénomènes concurrents, donc de corriger l'effet de matrice à l'aide des radiations diffusées cohérentes et incohérentes. Insistons, toutefois, sur le fait qu'à concentration

égale en élément à analyser, l'intensité de fluorescence de ce même élément diminue lorsque la teneur en plomb de sa matrice augmente. Ce résultat constitue bien la preuve que l'absorption de la raie $K\alpha$ du cobalt et du fond continu par la matrice est supérieure à celle de la raie d'émission du plomb (par le cobalt), laquelle exalte l'intensité de fluorescence de l'élément détecté.

Dans tous les cas étudiés, la meilleure correction de l'effet de matrice a été réalisée en utilisant le rapport Pic/Fond (c'est à dire en tenant compte du rayonnement diffusé au voisinage de la raie d'émission de l'élément analysé).

BIBLIOGRAPHIE GENERALE

Les rayons X et leurs applications

CLARK G. Dunod - 1961

Théorie et technique de la radiocristallographie

GUINIER A. Dunod - 1964

Handbook of X-Rays

KAELBLE E.F. Mac Graw-Hill Book Company - New York - 1967

Practical X-Ray Spectrometry

JENKINS R. et DE VRIES J.L. Philips Technical library
Macmillan - 1970

X-Ray Spectrochemical Analysis

BIRKS L.S. Interscience Publishers - 1969

Spektrochemische Analysen mit Röntgenfluoreszenz

MULLER R.O. R. Oldenbourg München Wien - 1967

X-Ray analysis papers

PARRISH W. Centrex Publishing Company - Eindhoven - 1965

X-Ray and Electron methods of Analysis

VAN OLPHEN H. et PARRISH W. Plenum Press - New York - 1968

Initiation pratique à la statistique

LIORZOU A. Eyrolles - 1970

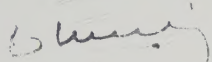
BIBLIOGRAPHIE

- (1) W. DUANE, F.L. HUNT, Phys. Rev. 1915, 6, 166.
- (2) H. KULENKAMPFF, Ann. Phys. 1962, 69, 548.
- (3) H.A. KRAMERS, Phil Mag. 1923, 46, 836.
- (4) J.A. VICTOREEN, J. Appl. Phys. 1949, 20, 1141.
- (5) K. TÖGEL, Bases de la technique de préparation en analyse par fluorescence X. Article traduit de la "SIEMENS - ZEITSCHRIFT", août 1962.
- (6) C.D. BROYLES, D.A. THOMAS, S.K. HAYNES, Phys. Rev. 1953, 89, 715.
- (7) J. SHERMAN, ASTM Spect. Techn. Publ. 1954, 157, 27.
- (8) J. SHERMAN, Spectrochim Acta 1955, 7, 283.
- (9) R. TERTIAN, Colloque Philips de Madrid 1962, 1, 25.
- (10) L. CAEYMEX, Colloque Philips de Madrid 1962, 1, 60.
- (11) R. TERTIAN, Colloque Philips de Bruxelles 1964, 1, 1.
- (12) F. CLAISSE et C. SAMSON, Etude des hétérogénéités en fluorescence X. Public. 5 - 67 du Ministère des Richesses naturelles, Québec 1962.
- (13) P. BLANQUET, Thèse Paris 1966.
- (14) P.D. ZEMANY, Anal. Chem. 1960, 32, 595.
- (15) F. CLAISSE, Spectrochem. Acta 1970, 25 B, 209.
- (16) A.H. COMPTON, S.K. ALLISON, X - Rays in theory and experiment, Van Nostrand New York 1935.
- (17) R.O. MÜLLER, Spektrochemische Analysen mit Röntgenfluoreszenz, R. Oldenburg München Wien 1967, p 154.
- (18) A. GUINIER, Théorie et technique de la radiocristallographie, Dunod, 1964, p 28.
- (19) R. TERTIAN, C.R. Acad. Sci. 1970, 270 B, 952
- (20) E. GUERRIER, S. GASPARD, R. GUIHAUME, Colloque Philips de Florence 1969, p 73.

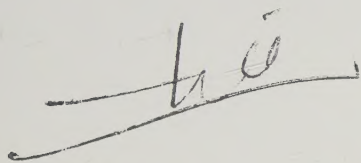
- (21) A. MANS, Colloque Philips de Milan 1961, p 29.
- (22) J. NICOLAS, M. QUINTIN, P. DOUILLET, Revue du GAMS , n° 2, p 94.
- (23) W. JOHNSON, Proceedings of 4th M.E.L. Conference on X - Ray Analysis, Sheffield 1964.
- (24) F. CLAISSE, C. SAMSON, Adv. in X - Ray Analysis, Plenum, New - York 1961, 5, 335.
- (25) M. FOLLONI, Thèse, Paris 1968.
- (26) W. PARRISH, T.R. KOHLER , X - Ray Analysis Papers 1956, p 244.
- (27) R. JENKINS, J.L. DE VRIES, Practical X - Ray Spectrometry, 1970, p 47.
- (28) M. ROMAND, Thèse, Lyon 1970.
- (29) R. JENKINS, J.L. DE VRIES, Practical X - Ray Spectrometry 1970, p 166.
- (30) P.D. ZEMANY, M.G. PFEIFFER, M.A. LIEBMAFSKY, Analyt. Chem. 1959, 31, 1176.
- (31) Z.W. KALMAN, L. MELLER, Anal. Chem. 1962, 30, 946.
- (32) G. CECCMETTI, S. CERQUIGLINI MONTEROLO, F. COTTA RAMUSINO, C. DE SENA, Colloque Philips de Florence 1969, p 207.
- (33) E.L. GUNN, Anal. Chem. 1957, 29, 184.
- (34) G. ANDERMAN and J.W. KEMP, Anal. Chem. 1958, 30, 1306.
- (35) T.J. CULLEN, Anal. Chem. 1962, 34, 812.
- (36) K.P. CHAMPION, J.C. TAYLOR, R.N. WHITEM, Anal. Chem. 1966, 38, 109.
- (37) C.W. DWIGGINS, Anal. Chem. 1961, 33, 67.
- (38) W.W. HOUK and L. SILVERMAN, Anal. Chem. 1959, 31, 1069.
- (39) F.F. RINALDI et P.E. AGUZZI, Colloque Philips de Lyon, 1967, p 141.
- (40) R. BADOR, Thèse, Lyon 1971.
- (41) R. TERTIAN, Spectrochimica Acta 1969, 24 B, 447.
Spectrochimica Acta 1968, 23 B, 305.
- (42) D.A. STEPHENSON, Spectrochimica Acta 1972, 27 B, 153.
- (43) R. TERTIAN, Spectrochimica Acta 1972, 27 B, 155.
- (44) M. EBEL et al. , Spectrochimica Acta 1969, 24 L, 351.
- (45) J.V. GILFRICH et L.S. BIRKS, Anal. Chem. 1968, 40, 1077.

Vu.

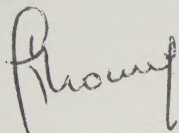
Les membres du jury :



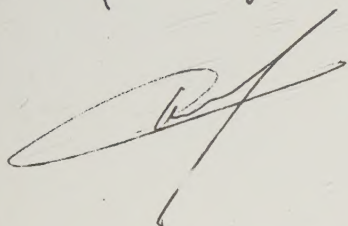
J.C. MERLIN



P. RICOL



G. THOMAS

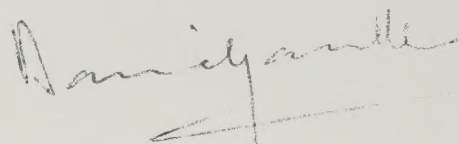


P. CLECHET

Vu et approuvé.

Le Directeur de l'U.E.R.
de

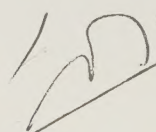
Le Directeur de l'U.E.R. de CHIMIE BIOCHIMIE



Vu et accordé le permis d'imprimer.

Lyon, le 25 juillet 1979

Le Président de l'Université
Claude Bernard,



J. BOIDIN

